Über
Eisennitrosoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Fritz Wiede

aus Bockwa (b. Zwickau Sa.).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1897.

Über
Eisennitrosoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Fritz Wiede

aus Bockwa (b. Zwickau Sa.).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1897.

Meinen Eltern

in dankbarer Liebe gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozent Dr. Karl Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf von Baeyer an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553807_0088

Inhaltsangabe.

Seiten

Einleitung . . . . . 1—5

Experimenteller Teil I.

Neue Darstellungsmethode von Eisennitrososulfiden durch Einwirkung gasförmigen Stickoxydes in der Kälte auf Ferroverbindungen . . 6—17

1. Darstellung von Heptasalz durch Einleiten von Stickoxyd in:

Analysen des Thallium-, Caesium-, Rubidium- und Ammonsalzes der Heptasäure.

a) Ferrosulfid in verdünnter Kalilauge, 7—10
b) Ferrosulfid für sich in Wasser, . 10—11
c) Ferrohydroxyd, Schwefelkohlenstoff und wässriges Ammoniak, . . . 11
d) Ferrohydroxyd und Schwefelkohlenstoff allein. . . . . 11—12

2. Darstellung von Tetrasalz durch Einleiten von Stickoxyd in:

Analyse des Rubidiumsalzes der Tetrasäure. Ferrosulfid in konzentrierter Natronlauge. . . . . 12—13

3. Darstellung von Estern der Tetrasäure durch Einleiten von Stickoxyd in:

Analysen beider Ester.

a) Ferrohydroxyd und Aethylmerkaptan, ... 13—14
b) Ferrohydroxyd und Phenylmerkaptan. . . . . 14—16

4. Versuche, Ester der Heptasäure zu erhalten mit:
a) Stickoxyd, Ferrohydroxyd, Ferrosulfid und Merkaptan, . . 17
b) Thalliumheptasalz und Jodäthyl, ... 17
c) Heptasalz in absolutem Alkohol und gasförmiger Salzsäure . 17

5. Molekulargewichtsbestimmungen:
a) Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung des Aethyl- und Phenylesters der Tetrasäure, ... 17—18
b) Leitfähigkeitsbestimmung des Kaliheptasalzes. 19

II. Teil.

Versuche, die Nitrosogruppe der Heptasäure zur Reaktion zu bringen durch:
a) Oxydation . . . . . 20—21
b) Reduktion: 1. mit naszierendem Wasserstoff; 2. mit reduzierenden Säuren; 3. mit Basen . . . . . 21—24
c) Salze (Neue Darstellungsmethode von Estern der Tetrasäure durch Phenylhydrazin und durch Diazobenzolsalz.) . . . . . 24—26

Konstitution der Eisennitrososulfide . . . . . 26—32

Seiten

III. Teil.

1. Darstellung von Salzen einer Dinitrosoeisenthiosulfosäure durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ferrosulfat und Alkalithiosulfat; Beschreibung und Analysen des Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Rubidium- und Caesiumsalzes . . . . . 33—38
2. Physicalische Eigenschaften der Salze und Salzlösungen . . . . . 38—39
3. Versuche, in der Heptasäure das Sulfhydryl durch den Thiosulforest zu ersetzen: . . . . . 39—41
   a) durch Einwirkung von Sulfit und Jod auf Kaliumheptasalz;
   b) durch Anwendung von Thiosulfat an Stelle von Kaliumsulfit in der alten Darstellungsmethode von Heptasalz; es entstehen dabei die Salze der Dinitrosoeisenthiosulfosäure.

Konstitution der Dinitrosoeisenthiosulfosäure . . . . . 41—43

IV. Teil.

Versuche, eine Nitrosoverbindung des Kobalts, Nickels und Mangans darzustellen . . . . . 44—45

Die dabei erhaltenen Metallammoniakverbindungen. Analysen der Kobalt-, Nickel- und Eisensalze . . . . . 45—51

Konstitution der Metallammoniakverbindungen 51

I. Teil.

Einleitung.

Im Jahre 1858 stellte Roussin[1]) durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Ammoniumsulfid auf Ferrosalze eine neue Eisenverbindung dar, der er die Formel $Fe_3S_5(NO)_4H_2$ zuschrieb. Er erhielt die auch heute noch nach ihm „Roussins Salz" benannte Verbindung, indem er zu einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium und Schwefelammonium oder Schwefelnatrium ein gelöstes Eisensalz hinzufügte und das Gemisch zum Sieden erhitzte. Dabei ging der anfangs entstandene Niederschlag von Schwefeleisen fast vollständig in Lösung, und schied das intensiv schwarzbraun gefärbte Filtrat bis 2 cm lange, schwarze Krystallnadeln von hohem spezifischen Gewicht und lebhaftem Pechglanz ab. Diese lösten sich in zwei Teilen heissen Wassers, leichter in Alkohol und Essigsäure und in jedem Verhältnis in Äther. Die Krystalle färbten schon in geringer Menge ihre Lösungen sehr intensiv, schmeckten erst adstringierend, dann bitter, veränderten sich in reinem Zustande an der Luft nur allmählich und verglommen beim Erhitzen über 150° unter Abgabe von Wasser und Stickoxyd. Durch konzentrierte Säuren wurden sie zersetzt unter Auftreten von Schwefelwasserstoff. Salze von schweren Metallen gaben unter Freiwerden von Stickoxyd eine Fällung von Schwefelmetall. In der Verbindung zeigten Schwefelammon, Gerbsäure und rotes und gelbes Blutlaugensalz das Eisen nicht an.

In ähnlicher Weise wie Roussin verfuhr auch Rosenberg[2]), jedoch unter Anwendung von zweifach Schwefelammon, wobei er anscheinend denselben Körper wie Roussin erhielt.

Porzezinsky[3]) gewann sein „nitroschwefeleisensaures Schwefeleisen" durch Zusatz von Natriumsulfhydrat zu einer mit Stickoxyd

1) Compt. rend. 46, **224**; Ann. chim. phys. (3) 52, **285**; J. A. Ann. Chem. Pharm. 107, **120** und Jahresber. d. Chem. 1860, **190**.

2) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, **312**; 1879, **1715**.

3) Ann. chem. Pharm. 125, **302**.

gesättigten Eisenvitriollösung beim Erwärmen des Gemisches auf 100°, und W. Demel[1]) stellte den Körper genau wie Roussin aus salpetrigsaurem Kalium, Schwefelammon und Eisenvitriol dar.

Während die Angaben über die so erhaltenen Präparate bei den genannten Chemikern in manchen Punkten übereinstimmten, wiesen die Analysenresultate derselben ganz bedeutende Abweichungen auf. So schrieb Roussin, wie erwähnt, seiner Verbindung die Formel $Fe_3S_5(NO)_4H_2$ zu, die er in H_2S, $Fe_2S_3(NO)_2FeS(NO)_2$, oder Fe_3S_4, $H_2S(NO_4)$ auflöste.

Porzczinsky ermittelte die Zusammensetzung der Krystalle zu $Fe_3S_3(NO)_4 + 2H_2O$ und gab die nähere Auflösung FeS, $Fe_2S_2(NO)_4 + 2H_2O$.

Rosenberg fand als einfachstes Verhältnis $Fe_6S_5(NO)_{10} + 4H_2O$. Während dieser, bei der noch mangelnden Kenntnis der chemischen Beziehungen der Verbindung, sich jeder Spekulation enthielt, stellte W. Demel, welcher der Formel $FeSN_2O_2H_2$ den Vorzug gab, lediglich gestützt auf die Beobachtung, dass die Verbindung mit Alkali reichlich Ammoniak entwickelte, die Konstitutionsformel $Fe_2\frac{(NO_2)_2}{(SNH_2)_2}$ auf. Er betrachtete also die Verbindung als ein Amidosulfid des Eisens. Diese sich widersprechenden Ansichten wurden 1879 von O. Pavel[2]) geläutert, indem er in mehreren analytisch ausgezeichneten Arbeiten feststellte, dass den von den früheren Forschern dargestellten Substanzen eine Säure zu Grunde lag, die, je nach dem angewandten Sulfid, mit Ammoniak, oder mit fixem Alkali verbunden war. Ein Gehalt an diesem wurde von Rosenberg in einer späteren Arbeit bestätigt. Pavel stellte für das Kalisalz zuerst die Formel $Fe_7S_5(NO)_{12}K_2 + 2H_2O$ auf. Spätere Analysen, speziell des Kalium und Thalliumsalzes, führten dagegen zu den Formeln $Fe_8(NO)_{14}S_6K_2$, beziehentlich $Fe_8(NO)_{14}S_6Tl_2$, oder einfacher $Fe_4(NO)_7S_3K$ und $Fe_4(NO)_7S_3Tl$. Die Richtigkeit der letzteren ist neuerdings von L. Marchlewsky und J. Sachs[3]) bestätigt worden. (Nach Michaëlis[4]) nennt man die diesen Salzen gemeinschaftliche Säure Eisenheptanitrososulfosäure.)

Zur Reindarstellnng arbeitete Pavel nach Roussins Vorschrift, welche er aber durch Auswahl günstiger Mengenverhältnisse in Bezug auf Ausbeute verbesserte.

---

1) Wien. Akad. Ber. (2. Abt.) 78, **660**. Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, **461**.
2) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1879, **1407** u. **1949**. 1882, **2600** ff.
3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, **175**.
4) cf. dessen Lehrbuch der unorgan. Chemie V. Aufl. Band IV, **728**.

In allerjüngster Zeit haben C. Marie und R. Marquis[1]) mitgeteilt, dass sie aus Schwefeleisen und Natriumnitrit einen Körper von der Formel $Fe_3S_2(NO)_4NO_2 + 1{,}5H_2O$ erhalten hätten, der also eine Nitrogruppe besässe. In dieser Arbeit ist die neuere deutsche Literatur vollständig übergangen. Die Prüfung auf Alkalien ist allem Anschein nach ganz unterblieben, was besonders deswegen unverzeihlich erscheint, weil der Sauerstoff aus der Differenz berechnet wurde. Das Plus an diesem letzteren veranlasst die Annahme einer Nitrogruppe, für deren Existenz kein einziges Argument angegeben wird. Die Beschreibung der für neu ausgegebenen Substanz lässt übrigens gar keinen Zweifel an der Identität mit dem längst bekannten Natriumsalz der von O. Pavel so exakt analysierten Verbindungen der Zusammensetzung $Fe_4(NO)_7S_3Me'$ zu.

Schon Roussin hatte gefunden, dass seine zuerst erhaltene Verbindung durch Einwirkung konzentrierter, wässriger Alkalilösungen unter Bildung eines neuen, rotbraun gefärbten Körpers zersetzt wurde. Nach ihm hatte das dabei entstehende Natriumsalz die Zusammensetzung $3Na_2S$, Fe_2S_3, $2NO$, nach Rosenberg[2]) $Na_8Fe_8S_9(NO)_{18}$ und das Kalisalz nach Porzczinsky[3]) K_2S_3, $Fe_2S_2(NO)_4$. Ausserdem wollte aber Roussin durch Zerlegung seiner Verbindung durch konzentrierte Säuren ein Eisennitrososulfuret $Fe_2S_3(NO)_2$ und aus diesen durch Schwefelnatrium ein Natriumeisennitrososulfür Na_2S, $Fe_2S_3(NO)_2$ erhalten haben. Pavels Arbeiten machen es jedoch wahrscheinlich, dass diese Angaben unrichtig sind, und dass bei der Einwirkung von Alkalien auf die zuerst besprochenen Eisennitrososulfide solche von der Zusammensetzung $Fe_2(NO)_4S_2Me'_2$ entstehen. (Michaëlis hat diese Salze Eisentetranitrososulfonate genannt.)

Zur Darstellung der zweiten Verbindung kochte Pavel die Lösung des Ausgangsproduktes [also des Salzes von der Formel $Fe_4(NO)_7S_3K$ resp. $Fe_4(NO_7S_3Na)$] mit Natronlauge und verdunstete das dunkelrotgelbe Filtrat über Schwefelsäure und Kalk im Vakuum. Kalium und Natriumsalz schieden sich dann als grosse, schwarzrote, harte, anscheinend monokline Krystalle aus, die in Alkohol leicht löslich, in Äther aber unlöslich waren. Von der Lauge befreit, zeigten sie sich ausserordentlich unbeständig und gingen schon in kurzer Zeit wieder in die ursprüngliche Verbindung über. Das Kalisalz fand er mit vier Molekülen, das Natronsalz mit 8 Molekülen Krystallwasser verbunden.

1) Compt. rend. 122, 137—140.

2) l. c.

3) l. c.

Was nun die Konstitution anbelangt, so nimmt Pavel in den Nitrososulfiden als näheren Bestandteil $Fe(NO)_2S$ in Verbindung mit Ferronitrosid $Fe(NO)_2$ und Schwefelalkali an. Für die Salze der ersten Reihe (also für die Eisenheptanitrososulfonate) schreibt er die Formel:

$$\begin{array}{ll} Fe(NO)_2S, & FeS,\ K_2S \\ Fe(NO)_2S, & Fe(NO)_2 \\ Fe(NO)_2S, & Fe(NO)_2 \\ Fe(NO)_2S, & Fe(NO)_2 \end{array}$$

und für die durch Alkali daraus gebildeten Salze der zweiten Reihe (die Eisentetranitrososulfonate) die Formel $Fe(NO)_2S$, $Fe(NO)_2$, K_2S.

Gestützt auf die Pavel'schen Analysenresultate hat Michaëlis[1]) eine einfachere Vorstellung von der Konstitution dieser Verbindungen entwickelt. Er leitet dieselbe vom Schwefeleisenkalium $Fe_2S_2(KS)_2$ in der Weise ab, dass er die beiden ganz an's Eisen gebundenen Schwefelatome durch einwertige Nitrosogruppen ersetzt denkt:

$$\left(Fe\begin{matrix}S\\SK\end{matrix}\right)_2 \qquad\qquad \left(Fe\begin{matrix}NO\\NO\\SK\end{matrix}\right)_2$$

Schwefeleisenkalium. Tetrasalz.

Entsprechend der Anzahl von Nitrosogruppen nennt er den Körper eisentetranitrososulfosaures Kalium. Aus diesem leitet er durch Verdopplung der Formel und Ersatz zweier SK-Gruppen, sowie einer SK- und einer NO-Gruppe durch Schwefel die von ihm Eisenheptanitrososulfosäure benannte Säure ab:

$$\begin{array}{l} Fe_2(NO)_4\begin{matrix}SK\\SK\end{matrix} \\ \\ Fe_2(NO)_4\begin{matrix}SK\\SK\end{matrix} \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} Fe_2(NO)_3SK \\ \quad\ \ \rangle S \quad \rangle S \\ Fe_2(NO)_4 \end{array}$$

2 Moleküle Tetrasalz. 1 Molekül Heptasalz.

Die bisher erlangten Kenntnisse im Gebiete der Eisennitrososulfide lassen sich nach dem Vorhergehenden kurz folgenderweise zusammenfassen:

Durch Einwirkung von Alkalinitriten und Alkalisulfiden auf Ferrosalze entstehen die Salze der Eisenheptanitrososulfosäure $Fe_4(NO)_7S_3H$.

Starkes Alkali zersetzt diese Verbindungen unter Abscheidung von Ferrihydroxyd und Bildung der Alkalisalze der Eisentetranitrososulfosäure $Fe_2(NO)_4S_2H_2$.

---

1) Lehrb. d. anorg. Chem. 1889, **728**.

Wie wünschenswert nun die Fortsetzung des Studiums der Stickoxydeisenschwefelverbindungen ist, geht am deutlichsten aus den Worten des berühmten russischen Gelehrten Mendelejeff[1]) hervor, der sich in seinem Lehrbuch darüber äussert:

„Die Eisennitrososulfide gehören zu den Stickstoffverbindungen, welche noch wenig untersucht sind, die aber mit der Zeit wahrscheinlich ein sehr wertvolles Material zur Erforschung der Natur des Eisens abgeben werden.

„Diese Verbindungen zeigen mit den gewöhnlichen, salzartigen Verbindungen der Mineralchemie so geringe Aehnlichkeit, wie auch die organischen Kohlenstoffverbindungen.

„Die Erforschung dieser Körper", fügt er hinzu, „verspricht die Entdeckung neuer Gebiete."

1) Grundl. d. Chem. 1892, **1027**.

Experimenteller Teil I.

Nach der bis jetzt fast ausschliesslich angewandten Methode stellt man, wie geschildert, Roussins Salz $Fe_4(NO)_7S_3Me'$ dar durch Erhitzen eines wässrigen Lösungsgemisches von Eisenvitriol, Schwefelalkali und Alkalinitrit. Ein Blick auf obige Formel zeigt nun, dass die im Nitrit vorhandene salpetrige Säure zur Nitrosogruppe reduziert worden ist, wobei also ein Teil des Ferrosalzes, oder des Alkalisulfides oxydiert und damit für die Hauptreaktion unbrauchbar geworden ist. Wenn es daher gelang, an Stelle der salpetrigen Säure Stickoxydgas in die Reaktion einzuführen, so konnte hiervon eine wesentliche Vereinfachung des komplizierten Vorgangs erwartet werden. Nicht zu unterschätzen ist die Anwendung von fertigem Stickoxyd, also der Nitrosogruppe selber, auch von dem Gesichtspunkte aus, dass die Annahme, im Roussin'schen Salz seien Nitrosogruppen und nicht etwa Nitrogruppen vorhanden, bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Zuerst hat Porzezinsky gasförmiges Stickoxyd angewendet, indem er eine Eisenvitriollösung damit sättigte und diese dann in eine Schwefelalkalilösung einfliessen liess. Es ist aber hierbei zu beachten, dass Eisenvitriollösung auf ein Atom Eisen höchstens ein Molekül Stickoxyd aufnehmen kann, die Menge des letzteren also für eine gute Ausbeute viel zu gering ist.

Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde ein kontinuierlich laufender Stickoxydstrom, der auf die entsprechenden Gemische bei meist niederer Temperatur zur Einwirkung kam, verwendet.

Als Entwicklungsgefäss für das Gas diente eine grosse, 5 Liter haltende Flasche mit weitem Hals und Ablasshahn. In diese konnte durch einen 2 Liter fassenden Tropftrichter rohe Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 nach Bedarf zutropfen, und der sich bildende Gasstrom von Stickoxyd, welcher durch ein Rohr im Stopfen abgeführt wurde, dadurch nach Belieben reguliert werden.

Nach einmaligem Waschen mit Wasser, wodurch die mitgerissenen höheren Stickoxyde entfernt wurden, erwies sich das Gas ohne weiteres als verwendbar, obwohl es noch nicht völlig rein war und besonders geringe Mengen von Stickoxydul enthielt. Absolut reines Stickoxyd, das nach Emich[1]) aus Quecksilber und nitroser Säure darstellbar ist, liess jedoch keinen Unterschied in der Wirkungsweise beobachten.

Als Absorptionsgefässe kamen Stehkolben von $^3/_4$ Liter Inhalt, welche bis zur Hälfte mit dem zu sättigenden Gemisch gefüllt wurden, zur Verwendung. Um die Entstehung höherer Stickstoffsauerstoffverbindungen unter Mitwirkung der Luft zu verhindern und gleichzeitig viele Lösungen mit Stickoxyd sättigen zu können, waren die Kolben mit doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch deren eine Öffnung das Zuleitungsrohr in die Flüssigkeit hineinragte, und durch deren andere Bohrung ein zweites Rohr noch unverbrauchtes Gas zu den nächsten Flaschen weiterführte.

Ausserdem wurde vor dem Einleiten von Stickoxyd die Luft durch längeres Durchstreichen von Wasserstoff völlig verdrängt.

Unter Beobachtung dieser Massregeln wurde als erster Versuch die Einwirkung gasförmigen Stickoxyds auf Ferrosulfid in verdünnter Kalilauge vorgenommen.

50 g krystallisiertes Eisenvitriol wurden durch die berechnete Menge einfach Schwefelkalium in Ferrosulfid verwandelt, dieses in 150 ccm verdünnter 10proc. Ätzkalilösung suspendiert, und unter Eiskühlung ein rascher Strom von Stickoxyd in das Gemisch eingeleitet. Dasselbe zeigte alsbald eine merkliche Absorptionsfähigkeit für das Gas und liess nach kurzer Zeit bereits einen Farbenumschlag aus Schwarz in Braun erkennen. Nach Ablauf von ca. 8 Stunden hatte sich neben Eisenoxyd und noch unangegriffenem Eisensulfür eine grössere Menge schwarzer, diamantglänzender Krystalle ausgeschieden. Die darüber stehende gelbe Lösung, welche anscheinend Kaliumhydroxyd und Polysulfid enthielt, wurde von dem mit Krystallen durchsetzten Schlamm abgesaugt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, durch absoluten Alkohol extrahiert, und das intensiv schwarzbraune Filtrat zur Verdunstung an der Luft hingestellt. Allmählich kamen die schwarzen, nunmehr besser ausgebildeten, monoklinen Krystalle wieder zum Vorschein. In ca. 70° warmem Wasser konnten sie ohne Zer-

1) Monatsh. 13, **73**.

setzung aufgelöst und durch Abkühlen in Form kleiner, lebhaft flimmernder Prismen wieder gewonnen werden. Nachdem dieser Reinigungsprozess zweimal vorgenommen worden war, wurde eine heisse, wässrige Lösung des Salzes mit Thalliumsulfat versetzt, worauf ein schiefergraues, in kaltem Wasser unlösliches Pulver zu Boden fiel. Pavel[1]) gibt an, dass Thalliumsalze mit den Eisennitrososulfiden beider Reihen schwerlösliche Verbindungen liefern, und L. Marchlewsky und J. Sachs[2]) haben mit Hilfe des Thalliumsalzes erwiesen, dass die Eisenheptanitrososulfonate verschiedener Herkunft dieselbe Säure enthalten, da stets dasselbe Thalliumsalz resultierte.

Die Thalliumverbindung erschien nach mehrmaligem Waschen mit Wasser genügend rein und wurde nach dem Trocknen auf porösem Thon an der Luft zur Analyse verwendet. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

Analyse von $Fe_4(NO)_7S_3Tl$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:	
N	13,3	13,2	13,5
Tl	27,8	28,0	
H_2O	0,0	0,2	0,4.

Der Körper ist also das schon bekannte Thalliumheptasalz.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt mit der Änderung, dass auf die nur 20 cm lange Kupferoxydschicht zwei gut reduzierte Kupferspiralen von je 12 cm Länge folgten. Der aufgefangene Stickstoff gab mit Ferrosulfat keine Stickoxydreaktion.

Das Wasser wurde durch Glühen der Substanz im Verbrennungsrohr und Auffangen im Chlorkalciumapparat bestimmt. Um das Übergehen von höheren Stickoxyden zu vermeiden, war eine getrocknete, reduzierte Kupferspirale vorgelegt.

Die Thalliumbestimmung wurde wie bei Marchlewsky und Sachs[3]) angegeben ausgeführt, nämlich die schwach salzsaure Lösung mit Zink behandelt, das metallische Thallium in Schwefelsäure gelöst, die Lösung neutralisiert, und das Thallium mittels Jodkalium abgeschieden. Die erwähnten Forscher erhielten wie O. Pavel[4]) von einem aus Alkohol umkrystallisierten Salz Werte, welche sehr gut

1) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1879, **1407** u. **1949**; 1882, **2600**.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, **175**.
3) l. c.
4) B. d. chem. Ges. 1882, **2603**.

mit der Formel $Fe_4(NO)_7S_3Tl + H_2O$ übereinstimmten. Der Beweis für das Vorhandensein von Krystallwasser wird indes von Marchlewsky und Sachs nicht durch Wasserbestimmungen, sondern durch Eisen- und Thalliumanalysen indirekt erbracht. Ein Gehalt an einem Molekül Krystallwasser im Thalliumheptasulfonat würde 2,4 % Wasser erfordern; es fanden sich jedoch nur 0,27 und 0,4 % Wasser. Es ist also festgestellt, dass das aus wässriger Lösung erhaltene Thalliumsalz wasserfrei krystallisiert.

Vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit ist jedoch das Cäsiumsalz viel geeigneter zur Identifizierung des Präparates als das Thalliumsalz, umsomehr, als die Analyse des ersteren eine viel grössere Sicherheit und Genauigkeit gewährleistet. — Da die Cäsiumverbindung bisher noch nicht analysiert war, so wurde eine Analyse derselben durchgeführt. Man erhält das Salz augenblicklich rein bei Zusatz von Chlorcäsium zur Lösung des Kalium- oder Natriumheptasulfonates, wobei es fast quantitativ als mattschwarzes Krystallpulver zu Boden fällt. Dasselbe ergab folgendes Resultat für

$Fe_4(NO)_7S_3Cs + H_2O$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:	
Fe	32,9	32,6	31,1
N	14,4	14,4	
S	14,1	14,6	
Cs	19,5	19,5	
H_2O	2,6	2,7.	

Zur Eisen- und Alkalibestimmung wurde das Salz durch Salpetersäure zerstört, das Eisen mit Ammoniak gefällt und als Oxyd, das Cäsium als Sulfat gewogen. Die Schwefelbestimmung erfolgte nach der Methode von Carius.

Das ebenfalls noch nicht analysierte Rubidiumsalz wird auf gleiche Weise wie das Cäsiumsalz erhalten; es fällt nach Zusatz von Rubidiumchlorid in schwarzen, deutlichen Krystallen aus. Die Analyse ergab eine ganz analoge Zusammensetzung wie für die Cäsiumverbindung:

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Rb + H_2O$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:
Fe	35,4	35,8
N	15,5	15,6
Rb	13,4	13,2
H_2O	2,9	3,0.

Durch die angeführten Analysen ist die Richtigkeit der Pavel'schen Resultate in Bezug auf die Zusammensetzung des Heptasalzes nochmals bestätigt worden.

Der bei diesem Versuche gewählte Zusatz von verdünnter Kalilauge zum Schwefeleisen war deshalb geschehen, weil zu erwarten stand, dass bei der Aufnahme von Stickoxyd vielleicht ein Teil des Schwefels austreten würde und dieser Vorgang durch die Gegenwart freien Alkalis ermöglicht, oder erleichtert werde. Zudem schien das Alkali zu einer Salzbildung unbedingt nötig zu sein. Doch liess sich auch eine Einwirkung des Stickoxyds auf Ferrosulfid ohne Zugabe von Alkali konstatieren.

Leitet man zu in Wasser suspendiertem, frisch gefällten und ausgewaschenen Ferrosulfid unter Eiskühlung ca. 10 Stunden lang Stickoxyd, so enthält der Niederschlag eine geringe Menge von Ammoniumeisenheptasulfonat, ohne dass eine Ammonverbindung oder Ammoniak zugefügt worden ist. Der Körper kann wieder durch Ausziehen mit Alkohol isoliert werden. Beim Verdunsten der Lösung krystallisieren glänzend schwarze, kurze Nadeln aus.

Die Verbindung wurde in das Cäsiumsalz übergeführt, nachdem durch eine Analyse nachgewiesen worden war, dass kein fixes Alkali in derselben vorhanden war, dagegen 4 % Ammoniak, nach Destillation des Salzes mit Natronlauge, Auffangen des gebildeten Ammoniaks in $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und Titration der restierenden Säure, sich ergeben hatten. Das Ammoniak hat sich jedenfalls durch teilweise Reduktion des Stickoxyds durch Ferrosulfid gebildet, welcher Vorgang für verschiedene Sulfide schon nachgewiesen ist[1]).

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Cs + H_2O$:

berechnete Prozente:	gefundene Prozente:
Fe 32,9	33,3
N 14,4	14,6
Cs 19,5	19,6.

Auch bei diesem Experimente war fortwährend mit Eis gekühlt worden, da es sich dabei um den Nachweis der von Roussin[2]) behaupteten und von Pavel bestrittenen Existenz eines Schwefeleisennitrosides handelte. Theoretisch liesse sich ein solches konstruieren, wenn man z. B. in der Heptasäure die SK-Gruppe durch einen NO-Rest ersetzt, was den Körper $Fe_4(NO)_8S_2$ gäbe, der aber molekular

1) Dammer, Handb. II, 1, 15.
2) l. c.

natürlich auch einfacher zusammengesetzt sein könnte. Doch scheint die Anhäufung von Nitrosogruppen die Gegenwart einer salzbildenden Gruppe im Molekül zu verlangen. Daher ist auch in diesem Falle aus Stickoxyd und Schwefeleisen kein neutrales Nitrosoeisensulfid, sondern das Ammonsalz einer starken Säure, der Eisenheptanitrososulfosäure entstanden.

Ebensowenig wie ein Schwefeleisennitrosid konnte das von Löw[1]) aus Natriumsulfocarbonat mit Nitrit und Ferrosulfat erhaltene Eisennitrososulfocarbonat, oder etwas Ähnliches isoliert werden, als Stickoxyd durch ein Gemenge von Ferrohydroxyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak geleitet wurde.

Nach achtstündigem Behandeln eines Gemisches von Ferrohydroxyd (aus 50 g Vitriol), 30 g Schwefelkohlenstoff und wässrigem Ammoniak liess sich durch Alkohol abermals das Ammonsalz der Heptasäure ausziehen. Es krystallisierte wieder in glänzend schwarzen, kurzen Nadeln beim Eindunsten der Lösung aus.

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3NH_4 + H_2O$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:
Fe	39,6	39,3
N	19,8	19,9
NH_3	3,0	3,9
H	1,1	1,3.

Der Ammoniakgehalt ist durch Erwärmen des Salzes mit Natronlauge und Auffangen des Ammoniaks in $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und Zurücktitrieren der überschüssigen Säure bestimmt worden. Das Plus an Ammoniak erklärt sich daraus, dass die Heptasäure beim Erwärmen mit Natronlauge etwas Ammoniak entwickelt. Vergleichsweise wurden 0,5791 g des Kalisalzes mit verdünnter Natronlauge erwärmt und 1,1 % Ammoniak gefunden. Schon Pavel[2]) gibt an, dass das Stickoxyd der Heptasalze beim Erhitzen mit Natronkalk teilweise als Ammoniak fortgeht. Die Schwefeleisengruppe der Säure reduziert wohl einen Teil des Stickoxyds zu Ammoniak.

Wirkt man mit Stickoxyd auf Ferrohydroxyd bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ohne Ammoniak ein, so erhält man ebenfalls das Ammonsalz der Heptasäure. Auch hier ist zunächst das Stickoxyd teilweise zu Ammoniak reduziert worden. Die Isolierung geschah

1) Chem. Centralbl. 1865, **948.**

2) l. c.

in der oben angegebenen Weise. Um eine sichere Kontrolle zu haben, wurde das Salz in die Cäsiumverbindung übergeführt.

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Cs + H_2O$:

berechnete Prozente:	gefundene Prozente:
Fe 32,9	33,3
N 14,4	14,5
Cs 19,5	19,4.

Die Bildung des Ammoniumheptasulfonates ist so zu denken, dass aus dem Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zuerst das Ammonsalz der Thiokohlensäure sich bildet, welches sich mit Ferrohydroxyd zu Ferrosulfid zersetzt. Dieses liefert dann mit Stickoxyd und Ammoniak das auf diese Weise bereits früher erhaltene Ammonsalz der Heptasäure.

Die Ausbeuten bei sämtlichen bisherigen Versuchen waren ziemlich gering, wahrscheinlich nur aus dem Grunde, weil die Reaktion zwischen einem gasförmigen und einem festen Körper vor sich gehen musste. Doch ist durch die Darstellungsmethode mit Stickoxyd sicher erwiesen, dass dem Ferrosulfid die Fähigkeit zukommt, am leichtesten bei Gegenwart von wässrigem Alkali in der Kälte Stickoxyd aufzunehmen. Hierbei ist es zunächst nur gelungen, die Eisen h e p t a nitrosoverbindung zu isolieren.

Die Salze der einfacher zusammengesetzten Eisentetranitrososulfosäure entstehen nach P a v e l aus dem R o u s s i n'schen Salz durch Kochen mit k o n z e n t r i e r t e m Alkali.

Um daher erstere durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ferrosulfid zu erhalten, wurde die Reaktion nunmehr in s t a r k alkalischer Lösung vorgenommen.

Zur Anwendung kamen 42 g Ferrosulfat, aus 4 g Ätznatron bereitetes einfach Schwefelnatrium und ein beträchtlicher Überschuss an starker Natronlauge.

Nach Verlauf von acht Stunden konnte eine tiefergehende Veränderung des Gemisches konstatiert werden, welche auf das Vorhandensein von Tetrasalz hindeutete.

Während früher bei Anwendung von verdünnter Alkalilauge das Reaktionsprodukt sich in Form von schwarzen, glänzenden Krystallen abgeschieden hatte, zeigte sich diesmal keine Spur einer krystallisierten Ausscheidung. Dagegen war jetzt die überstehende Lösung intensiv braunrot gefärbt, wie dies bei den aus Heptasalz und kochender konzentrierter Alkalilauge erhaltenen Tetrasalzen der Fall ist. Die Flüssig-

keit wurde von dem in der Hauptsache aus Ferrihydroxyd bestehenden Niederschlag abfiltriert und, nach Zugabe einer Lösung von Rubidiumchlorid, im Exsikkator über Phosphorpentoxyd eingedunstet. Nach einigen Tagen hatte sich eine grössere Menge körniger, schwarzer, diamantglänzender Krystalle ausgebildet. Dieselben waren noch stark mit Alkalikarbonat und -Hydroxyd verunreinigt. Sie wurden deshalb abgesaugt und auf porösem Thon thunlichst von der Mutterlauge befreit. Die schwarzen Krystallkörner konnten in absolutem, warmen Alkohol in Lösung gebracht und daraus durch Ätherzusatz in Form von braunroten, schwach pleochroitischen Flimmern fast völlig rein wieder gewonnen werden. Bei der geringen Ausbeute von nur 0,6 g war es nur möglich, Eisen- und Alkalibestimmungen auszuführen, doch bestätigen die hiebei erlangten Zahlen hinreichend den Augenschein.

Analyse für $Fe_2(NO)SRb + 2H_2O$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:	
Fe	20,8	20,9	20,9
Rb	31,6	33,0	33,2.

Das Plus an Alkali ist wohl einfach dadurch zu erklären, dass das Salz von der Alkalilauge nicht ganz befreit werden konnte.

Die Thalliumverbindung zur Identifizierung des Salzes zu benutzen ist hier noch weniger rätlich, als beim Heptasalz, da dieselbe ihrer gänzlichen Unlöslichkeit in Wasser wegen nur in völlig amorphem Zustand erhalten wird.

Dass die nach der neuen Methode gewonnene Tetraverbindung primär und nicht etwa durch Einwirkung des konzentrierten Alkalis auf vorher gebildetes Heptasalz entstanden ist, liess sich durch einen besonderen Versuch konstatieren. Dabei ging Kaliumheptasalz, zusammen mit starker Kalilauge, selbst nach tagelangem Stehen in der Kälte nicht in die Tetraverbindung über, sondern blieb die Lösung über dem gleich anfangs in Krystallen ausgefallenen Heptasalz völlig farblos. Erst beim anhaltenden Kochen trat jene an der Rotbraunfärbung der Lösung leicht kenntliche Umsetzung ein. Damit ist bewiesen, dass Tetrasalz direkt aus Ferrosulfid, starker Alkalilösung und Stickoxyd hervorgegangen ist.

Völlig analog verläuft die Bildung des Äthylesters der Tetrasäure: Man vermischt eine konzentrierte Lösung von 224 g Eisenvitriol in Wasser mit 90 g Kaliumhydroxyd und verteilt dann 25 g Äthylmerkaptan durch Schütteln gut in dem Ferrohydroxydbrei. Beim Einleiten von Stickoxyd entstehen neben gelbem, amorphen Eisenoxyd

schwarze, ölige Tropfen, die bald krystallinisch erstarren. Nach 10- bis 15stündigem Durchleiten trennt man den schwarzen Körper durch Schlämmen und Dekantieren von dem spezifisch leichteren Ferrihydroxyd. Zur Reindarstellung löst man ihn in heissem, absoluten Alkohol, oder in Benzol und lässt das Filtrat langsam erkalten. Es krystallisieren dann grosse, glänzend schwarze, sechsseitige, dicke Platten, bisweilen auch zu einem sechsstrahligen Stern von bis zu 3 cm Durchmesser vereinte, schwarze Lamellen aus. In dünnen Schichten, oder an den Kanten lassen die dem monoklinen System angehörigen Krystalle rotes Licht durchscheinen. Unter dem Mikroskop zeigen ganz dünne Plättchen einen schwachen Pleochroismus von Braunrot bis Braun mit gerader Auslöschung. Die Verbindung ist in absolutem Alkohol, ebenso Äther, Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, unlöslich aber in Wasser. Im reinen Zustande ist sie fast geruchlos. Sie schmilzt sehr scharf bei 78° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur flüchtig zu sein scheint.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$Fe(NO)_2SC_2H_5$

berechnete Prozente:	gefundene Prozente:
Fe 31,6	31,7
N 15,8	15,6
C 13,6	13,8
H 2,82	2,84.

Die Ausbeute an zweimal umkrystallisiertem Produkt betrug 37 g.

Pavel[1]) hat aus dem Kalisalz der Eisentetranitrososulfosäure $Fe(NO)_2SK + 2H_2O$ mittels Jodäthyl den Ester dieser Säure dargestellt. Seine Angaben über dessen Eigenschaften stimmen mit Obigem vollkommen überein. Jedenfalls ist nach dem neuen Verfahren der interessante Körper sehr viel leichter und mit weit besserer Ausbeute zu erhalten. Auch ist durch die Darstellungsweise aus Stickoxyd, Ferrohydroxyd und Merkaptan der sichere Beweis erbracht, dass die Äthylgruppe, und damit auch das Alkali des Tetrasalzes selber, an Schwefel gebunden ist. —

Ganz ähnlich wie mit Äthylmerkaptan lässt sich mit Thiophenol ein Dinitrosoeisenphenylmerkaptid darstellen.

28 g Eisenvitriol wurden mit 10 g Wasser und 11,8 g Ätzkali vermischt, 6 g reines Thiophenol vom Siedepunkt 169° unter

1) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1882, **2600**.

gutem Umrühren dazu gegeben, und fünf Stunden lang ein rascher Strom von Stickoxyd durchgeleitet. Das Filtrat war fast farblos. Heisser Sprit und ebenso Aceton lösten aus dem Rückstande Phenyldisulfid. Mit Benzol gekocht gab der Rückstand eine intensiv braune Lösung, die beim Einmengen glänzend schwarze, blättrige Krystalle abschied. Die Ausbeute betrug hierbei nur 0,8 g krystallisierter Verbindung. Der Schmelzpunkt wurde zu 179° konstant gefunden, und wetteifert die Schärfe desselben mit der des obengenannten Äthylmerkaptides. Die Beständigkeit der beiden Körper ist relativ sehr gross. Die Analyse des neuen Präparates führte zu der Formel:

$$Fe(NO)_2SC_6H_5$$

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:	
Fe	24,9	24,9	25,3
N	12,4	12,3	
S	14,2	14,0	
C	32,0	32,3	
H	2,2	2,5.	

Zur Eisenbestimmung wurden beide Verbindungen mit rauchender Salpetersäure zersetzt, und das Eisen mit Ammoniak zur Füllung gebracht. Beim direkten Glühen der Substanzen sind dieselben zu flüchtig, und gehen Eisenoxydflocken in grosser Menge fort. Die Stickstoffbestimmung, sowie die des Kohlenstoffs, geschah wie früher, nur dass das Kupferoxyd noch mit körnigem Bleichromat untermengt wurde.

Der neue Körper ist unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Wasser, löslich nur in Benzol. Seine Krystallform war unter dem Mikroskop nicht zu erkennen, doch war auch diesem Merkaptide ein schwacher Pleochroismus von Braun in Braunrot eigen.

Die Bildungsweise der Ester der Tetrasäure entpricht vollkommen derjenigen von Tetrasalz aus Ferrosulfid, Natriumhydroxyd und Stickoxyd. Wahrscheinlich gelten die beiden Gleichungen:

$$4Fe(OH)_2 + 2NaSH + 4NO = 2Fe(NO)_2SNa + Fe_2O_3 + 5H_2O, \text{ und}$$

$$4Fe(OH)_2 + 2HS(C_6H_5) + 4NO = 2Fe(NO)_2S(C_6H_5) + Fe_2O_3 + 5H_2O.$$

Die angewandten Mengenverhältnisse waren denen der aufgestellten Gleichungen proportional, und würden die Reaktionen wohl

auch quantitativ verlaufen sein, wenn nicht die Flüchtigkeit des Äthylmerkaptans und die Leichtigkeit, mit der Phenylmerkaptan in Phenyldisulfid übergeht, beeinträchtigend auf die Ausbeuten eingewirkt hätten.

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf ein Gemisch von Eisenhydroxydul und Schwefelalkali, beziehungsweise Ferrosulfid und Alkalilauge, oder Schwefelalkohol, entstehen also Derivate der Tetrasäure. Da nun Salze derselben nach Pavels und auch meinen Beobachtungen die ausgesprochene Neigung besitzen, in Salze der Heptasäure überzugehen, so liegt es nahe, anzunehmen, dass auch bei anderen Reaktionen, wo bisher nur Heptasalze isoliert werden konnten, im ersten Momente Tetrasalz entsteht.

Wohl hat sich bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Ferrosulfid in verdünnter Kalilauge, selbst bei niederer Temperatur, nur Heptasalz gewinnen lassen, doch lässt sich dieses Verhalten leicht in der Weise auslegen, dass die anfänglich gebildeten Tetraverbindungen, bei der verhältnismässig langen Dauer der Einwirkung von Stickoxyd, nicht beständig genug sind und sich bereits kurze Zeit nach ihrer Entstehung in Heptasalz umsetzen. Eine konzentrierte Alkalilösung verhindert diese Umsetzung.

Dass die Zugabe von starkem Alkali keinen andern, als diesen Zweck zu erfüllen hat, wird dadurch bewiesen, dass bei der Darstellung der Ester der Tetrasäure eine Zugabe von freiem Alkali überhaupt überflüssig ist, offenbar, da ein Zerfall derselben in Heptasalz oder dessen Ester, der festen Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff wegen, ausgeschlossen ist.

Es ist ferner auch ganz erklärlich, dass die geringen Mengen Tetrasalz, die sich in der Lösung immer von neuem bilden, nicht im stande sind, einen bemerkbaren Unterschied in der Färbung des Gemisches hervorzurufen, da die intensiv dunkelbraune Farbe der Heptasalzlösung die rotbraune des Tetrasalzes vollständig verdecken muss.

Noch weniger auffallend ist es, dass bei der Roussin'schen Methode bisher kein Tetrasalz isoliert werden konnte. — Die hohe Temperatur und die anwesenden Säuren (Ferro- und Ferrisalz) müssen die Umsetzung desselben zu Heptasalz ausserordentlich begünstigen. Dass aber eine Zersetzung im angedeuteten Sinne vor sich geht, darauf weist schon die geringe Stickoxydulgasentwicklung hin, welche während der Reaktion stets zu beobachten ist.

Zu demselben Schluss kommt man auch durch die völlig analog verlaufende Bildung und Zersetzung einer in einem späteren

Kapitel [1]) beschriebenen Tetraverbindung. Dort wird gezeigt werden, dass es doch möglich ist, eine Tetraverbindung nach Roussin'schem Verfahren zu isolieren, und ferner, dass dieselbe in ganz entsprechender Weise wie hier, nur etwas schwieriger, den Zerfall in Heptasalz erleidet.

Die Bildung der Heptasalze ist demnach ganz allgemein, sie erfolgt stets in derselben Weise, nämlich so, dass sich in erster Linie Tetrasalz bildet, welches sich in neutraler oder schwach saurer Lösung in Heptasalz umlagert[2]).

Bei einer Kombination der bisher beschriebenen Versuche, wobei man Stickoxyd auf ein Gemisch von Ferrohydroxyd, Ferrosulfid und Merkaptan einwirken liess, sollte man erwarten, dass der Ester der Heptasäure entstünde.

Nach zehnstündigem Durchleiten des Gases war aus dem trockenen Rückstand ein in Benzol löslicher Körper ausziehbar, der sich jedoch durch den Schmelzpunkt von 78° als der bereits früher erhaltene Äthylester der Tetrasäure charakterisierte. Es hat sich also hierbei kein Ester der Heptasäure gebildet. Auch Pavel war es nicht gelungen einen solchen zu isolieren, wenn er mit Jodäthyl auf Kaliumheptasalz einwirkte.

Entsprechende Versuche mit Thalliumheptasalz und Äthyljodid, sowie solche mit dem Kaliumsalz in alkoholischer Lösung und gasförmiger Salzsäure, hatten ebensowenig Erfolg, und scheint demnach eine Esterifizierung der Heptasäure überhaupt nicht möglich zu sein.

Es hat den Anschein, als ob der molekulare Aufbau der Heptasäure die Anlagerung umfangreicherer Reste nicht gestattete. Wir werden später [3]) noch Gelegenheit haben, einen wohl auf gleiche Ursache zurückzuführenden Vorgang (wobei es nicht gelang den SSO_3H-rest an Stelle von Sulfhydryl in die Heptasäure einzuführen), beobachten zu können.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Von den bisher dargestellten Körpern wurden nun die Molekulargewichte bestimmt, da es sich zeigte, dass für die Erklärung der Struktur der Heptasäure die Frage von wesentlicher Bedeutung ist, ob die einfachen, oder nach Michaëlis die verdoppelten

1) cf. III. Teil, Darstellung der Salze einer Dinitrosoeisenthiosulfosäure.

2) $4Fe(OH)_2 + 2RSH + 4NO = 2Fe(NO)_2SR + Fe_2O_3 + 5H_2O$; $8Fe(NO)_2SR = 2Fe_4(NO)_7S_3R + 2RS + N_2O + R_2O$.

3) cf. Versuche, in der Heptasäure den SK-Rest durch den Thiosulforest zu ersetzen.

Formeln der Tetranitrosoverbindungen richtig sind. Da sich die Ester der Tetrasäure in Benzol hinlänglich leicht auflösen, so bot die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode keine Schwierigkeit.

Dinitrosoeisenäthylmerkaptid:

Lös.-mittel	angew. Subst.	Depress.
21,56 g	$x_1 = 0{,}3812$	0,275°
Benzol.	x_2 0,4730	0,330

Molekulargew. $x_1 = 312$, $x_2 = 329$.

Eine zweite Bestimmung mit noch sorgfältiger gereinigtem Material lieferte folgende Werte:

Lös.-mittel	angew. Subst.	Depress.
	x_1 0,2310	0,172°
19,19 g	x_2 0,3826	0,280
Benzol.	x_3 0,5226	0,399
	x_4 0,5761	0,440

Molekulargew. $x_1 = 350$, $x_2 = 356$, $x_3 = 341$, $x_4 = 342$.

Berechnetes Molekulargewicht für $[Fe(NO)_2SC_2H_5]_2 = 354$.

Ganz entsprechende Zahlen wurden auch bei der Molekulargewichtsbestimmung des Phenylesters der Tetrasäure erhalten, die gleichfalls nach der kryoskopischen Methode geschah.

Lös.-mittel	angew. Subst.	Depress.
29,43 g	$x_1 = 0{,}0714$	0,029°
Benzol.	$x_2 = 0{,}1626$	0,068

Molekulargew. $x_1 = 418$, $x_2 = 406$.

Eine zweite Bestimmung gab folgende Resultate:

Lös.-mittel	angew. Subst.	Depress.
23,33 g	x_1 0,2893	0,147°
Benzol.	x_2 0,3185	0,162

Molekulargew. $x_1 = 422$, $x_2 = 419{,}9$; für $[Fe(NO)_2SC_6H_5]$ berechnetes Molekulargewicht = 450.

Die Schwerlöslichkeit des letzten Körpers lässt die Anwendung einer grösseren Menge Substanz auf einmal nicht zu, weshalb die Bestimmung infolge der geringen Depression an Genauigkeit einbüsst. Doch zeigen die gewonnenen Zahlen, dass sowohl der Äthyl-, als der Phenylester der Tetrasäure in Benzollösung ein doppelt so grosses Molekül besitzt, als die Analysenformeln angeben. Man muss daher auch für die Salze der Tetrasäure die Analysenformel

verdoppeln und konform mit der von Michaëlis eingeführten Nomenklatur schreiben:

$$Fe_2(NO)_4S_2Me^1{}_2.$$

Zwar wird man sich daran erinnern, dass auch verschiedene organische Säuren, wie Essigsäure, Benzoësäure dimolekular sind, nach Bestimmungen, die man sowohl mit gelösten, als auch teilweise mit bei niederer Temperatur (Essigsäure) vergasten Substanzen ausgeführt hat, während wohl niemand daran denkt, dieses Faktum auch in den gebräuchlichen Formeln zum Ausdruck zu bringen.

Wir werden aber sehen, dass für die Auffassung der Konstitution der Heptasäure die Doppelformel der Tetrasäure von entscheidender Bedeutung[1]) ist.

Zuvor handelt es sich noch darum, die Molekulargrösse der Heptasäure zu erfahren.

L. Marchlewsky und J. Sachs[2]) haben dieselbe durch Siedepunktserhöhung in Äther festgestellt. Doch ist diese Bestimmung wegen der Zersetzlichkeit der Salze bei höherer Temperatur nicht ganz einwandfrei, und wurde deshalb zur Entscheidung der Frage diesmal die Bestimmung des Leitvermögens des Kaliheptasalzes gewählt. Dieselbe gestattet bekanntlich die Feststellung der Basizität von Säuren, da man empirisch gefunden hat, dass die Differenz der Leitfähigkeiten μ_{1024} und μ_{32} für einbasische Säuren Δ = ca. 10, für zweibasische ca. das Doppelte u. s. w. beträgt.[3])

Das molekulare Leitvermögen des nach der Vorschrift von Pavel dargestellten, höchst sorgfältig gereinigten Kalisalzes betrug bei 25°

$$\mu_{1024} = 94{,}8$$
$$\text{und } \mu_{32} = 83{,}7.$$

Die Differenz $\Delta = 11{,}1$ spricht also dafür, dass in wässriger Lösung jedes Molekül der Heptasäure nur ein Säurewasserstoffatom besitzt. Dem entspricht die Formel $Fe_4(NO)_7S_3H$ in Übereinstimmung mit dem von Marchlewsky und J. Sachs aus der Siedepunktserhöhung in Äther gefolgerten Molekulargewicht.

---

1) cf. Konstitution der Eisennitrososulfide.

2) Zeitschrift f. anorg. Chem. 2, **181**.

3) Walden, Zeitschr. phys. Chemie 1887, **1529** u. 1888, 2, **19**. Ostwald. ebenda 2, **901**, 1888.

II. Teil.

Versuche, die Nitrosogruppen der Heptasäure zur Reaktion zu bringen.

Trotz des nahe liegenden Vergleiches der Nitrosogruppen des Roussin'schen Salzes mit denen, welche organischen Körpern angehören, liessen sich in der Literatur keine Angaben über Versuche finden, welche die NO-Gruppen in so verschiedener Bindung in eine Parallele stellen. Es wurde deshalb versucht mit den verschiedensten Reagentien, wie sie nach organischen Analogien tauglich erschienen, auf die Nitrosogruppen einzuwirken. Freilich entsprachen die Erfolge den anfangs gehegten Hoffnungen nur in sehr beschränktem Maſse, und konnte vor allem die in erster Linie gewünschte Überführung des genannten Restes in die Nitro- und Amidogruppe, oder deren Derivate, unter Vermeidung einer Sprengung des ursprünglichen Moleküls nicht erreicht werden.

Die sehr beständigen Ester der Tetrasäure waren bei ihrer Unlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Alkohol, sowie bei der kostspieligen Darstellung, keine günstigen Untersuchungsobjekte. Das Kalisalz der Heptasäure aber erschien durch seine leichte Isolierbarkeit und relative Beständigkeit vorzüglich zur gedachten Untersuchung geeignet, und wurde dieses als Ausgangsmaterial für die folgende Versuchsreihe gewählt.

Oxydation.

Schon Pavel[1]) hatte gefunden, dass die Salze der Tetrasäure durch Permanganat in Alkalisulfat, Alkalinitrat, freies Alkali und Eisenoxyd übergeführt werden. Heptasalz und Chlorwasser veranlasst nach ihm bei anhaltendem, gelinden Erwärmen die Bildung von Nitraten, Chloriden und Sulfaten. Auch bei meinen Versuchen traten bei unter verschiedensten Bedingungen vorgenommenen Oxydationsversuchen von Heptasalz mit Permanganat, in saurer und alkalischer Lösung, sowie mit Chromsäure, jene von Pavel beschriebenen Zersetzungen ein,

1) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1879, **1407** u. **1949**; 1882, **2600.**

ohne dass das geringste Anzeichen für ein auftretendes Zwischenprodukt erkennbar geworden wäre. Danach lassen sich diese Nitrosogruppen nur unter gleichzeitigem Zerfall des gesamten Moleküls in die Nitrogruppe der Salpetersäure überführen.

Die in saurer Lösung angestellten

Reduktionsversuche

erstreckten sich auf Behandeln von Heptasalz einmal mit Zink und Salzsäure in wässriger, dann mit Zinn und Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung. Beidemal trat eine völlige Zersetzung des Heptasalzes in Eisenchlorür, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Chloralkali ein. Das Stickoxyd ging, wenigstens zum Teil, in Hydroxylamin über, das nach dem Abdampfen der filtrierten Lösung (Versuch mit Zink und Salzsäure) durch Fehling'sche Lösung erkannt wurde. Dass naszierender Wasserstoff in saurer Lösung Stickoxyd zu Hydroxylamin reduziert, wird von Ludwig und Hein[1]) zuerst angegeben. Es hat sich hier also das Heptasalz gerade so verhalten, als ob die NO-Gruppen desselben in freiem Zustand vorhanden gewesen wären.

Die Reduktion in alkalischer Lösung geschah einerseits durch Eintragen von metallischem Natrium in die alkoholische und ferner durch Zufügen von Zink und Natronlauge zur wässrigen Lösung des Heptasalzes.

Trotz aller angewandten Vorsichtsmassregeln hinterblieben dabei neben unverändertem Heptasalz nur schwarze, undefinierbare Schmieren.

Ferner wurde eine ca. 1proz. Lösung von Kaliumheptanitrososulfonat und eine solche von Tetranitrosoeisenäthylmerkaptid in absolutem Alkohol, mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Das Heptasalz sowohl, als auch der Ester waren trotz des im grossen Ueberschusse angewandten Reduktionsmittels nicht bemerkbar verändert worden. Beide konnten im krystallisierten Zustande wieder erhalten werden.

Auch die neutrale Reduktion durch Zinkstaub sowohl, als mittels amalgamierter Aluminiumfeile verlief insofern resultatlos, als nur unverändertes Heptasalz aus den Filtraten wiedergewonnen werden konnte. Dasselbe ist hier, wie auch bei späteren Versuchen, qualitativ als Thalliumsalz identifiziert worden.

Beim Einleiten von schwefliger Säure in die wässrige Lösung des Heptasalzes war selbst nach tagelangem Stehen keine Veränderung

1) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 2, 671.

zu bemerken. Es schied sich das Salz in blättrigen Krystallen aus, während es für gewöhnlich in langgestreckten Prismen ausgebildet ist.

Die Analyse ergab für $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:
Fe	38,2	38,2
K	6,6	6,6.

Wird Heptasalz in wässriger Lösung im Einschmelzrohr mit Schwefligsäuregas bei 0° gesättigt und nach dem Zuschmelzen auf Zimmertemperatur gebracht, so nimmt nach einigen Tagen die braune Lösung eine weingelbe Farbe an. Beim Öffnen des Rohres war noch ein Überdruck an schwefliger Säure vorhanden. Über Schwefelsäure gestellt krystallisierten allmählich lange, grünlichweisse Nadeln aus der Flüssigkeit aus. Dieselben wurden qualitativ untersucht und enthielten Eisen in der Oxydulform, sowie Ammoniak und Schwefelsäure, und sind deshalb wohl als Ferroammonsulfat anzusprechen.

Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin, Amidoguanidin, Phenylhydrazin.

Heptasalz wurde einmal in Wasser und einmal in Alkohol gelöst, und Ammoniak unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet, darauf zwei Wochen über Ätznatron im Exsikkator stehen gelassen. Während dieser Zeit liess sich keine tiefer gehende Einwirkung des Ammoniaks auf die Nitrosogruppen beobachten, selbst dann nicht, wenn dieselbe unter Druck im Einschmelzrohr versucht wurde.

Eine konzentrierte Lösung von Hydroxylamin in Methylalkohol wurde mit Kaliumheptasalz in methylalkoholischer Lösung vereinigt und über Schwefelsäure verdunstet. Das Heptasalz war durch die genannte Base nicht angegriffen worden.

Reines Hydrazin vom Siedepunkt 119° mit trockenem Heptasalz vereinigt, ergab keine Veränderung desselben, auch nicht, wenn man die berechneten Mengen Hydrazin und Heptasalz in absolutem Alkohol unter Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid im Exsikkator zur Trockne eindunsten liess.

Ferner wurde Amidoguanidinnitrat mit der zur Darstellung der freien Base nötigen Menge Natronlauge zu gelöstem Heptasalz gebracht, und die Lösung im Exsikkator eingetrocknet. Die gewünschte Umsetzung einer Amido- oder Imidogruppe mit dem NO-Rest blieb aus, und ebensowenig wie genannte Basen konnten Aniline mit der NO-Gruppe in Reaktion gebracht werden. Bei allen Ver-

suchen liess sich das Heptasalz unangegriffen wiedergewinnen.

Eine interessante, jedoch nicht beabsichtigte Reaktion brachte Phenylhydrazin. Mischt man reines Phenylhydrazin mit dem trockenen Kalisalz, so findet alsbald eine sehr lebhafte Reaktion statt. Dies ist um so auffallender, als die Stammsubstanz des Phenylhydrazins, das Diamidhydrat, wie kurz vorher angegeben, wirkungslos ist. Unter heftigem Aufschäumen entweichen Stickstoff und Ammoniak, und tritt ein intensiver Geruch nach Thiophenol auf, das bei der entstehenden hohen Temperatur rasch verdampft. Im Rückstand findet sich Eisenoxyd neben undefinierbaren Harzen.

Um die Reaktion zu mässigen, wirkte ich in der Folge mit berechneten Mengen Phenylhydrazin (7 Mol.) einmal auf die wässrige, dann auch auf die alkoholische Lösung des Heptasalzes (1 Mol.) ein. Trotz der Verdünnung durch die angewandten Lösungsmittel schien es zweckmässig, unter steter Eiskühlung zu arbeiten. Beidemale tritt alsbald nach Zugabe des Phenylhydrazins schwache Gasentwicklung ein. Nach ungefähr zwei Tagen ist die Reaktion beendet, und an Stelle des charakteristischen Heptasalzes krystallisieren aus der alkalisch reagierenden Flüssigkeit (alkoholische Lösung) braune, glänzende Plättchen aus, vermischt mit amorphem Eisenoxyd. Man nimmt in wenig heissem Benzol auf, filtriert und lässt durch Abkühlen krystallisieren. Das entstehende Krystallprodukt zeigt den Schmelzpunkt ca. 179°. Die Kontrolle für die Reinheit lässt sich hier durch den Schmelzpunkt nicht mit der gewohnten Sicherheit führen. Es zeigt sich nämlich, dass heisser Alkohol oder Aceton aus dem bei 179° schmelzenden Präparate geringe Mengen von Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 60°) ausziehen, trotzdem die Schärfe des Schmelzpunktes keine Beimengungen verriet. Man erhält infolgedessen bei der Analyse leicht ein geringes Plus an Kohlenstoff. Über Schwefelsäure 1 Stunde im Vakuum getrocknet, ergab die Substanz bei der Analyse die Zusammensetzung $(NO)_2FeSC_6H_5$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:		
Fe	24,9	25,3		
N	12,4	12,5		
C	32,0	33,3	33,3	33,5
H	2,2	2,31	2,3	2,4.

Die Analyse wurde in der früher angegebenen Weise ausgeführt.

Es liegt in obiger Verbindung also der Phenylester der Tetrasäure vor, trotzdem sich dieses aus Alkohol erhaltene Präparat durch

sein Aussehen — braune Krystallplättchen — unterscheidet von den auf gleiche Weise aus wässriger Lösung entstandenen, und den früher[1]) dargestellten, schwarzen, blätterigen Krystallen derselben Zusammensetzung. Es kann also der Phenylester, je nach der Darstellungsweise, glänzend braune oder glänzend schwarze Plättchen bilden, die aber den gleichen Schmelzpunkt besitzen, und auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Benzol keinen Zweifel an der Identität zulassen. Wahrscheinlich hängt die Verschiedenheit der Färbung mit dem ausgeprägten Dichroismus, welcher der ganzen Klasse der Nitrosoeisenverbindungen eigen ist, zusammen, derart, dass die braunen und die schwarzen Plättchen sich nur durch verschieden starke Ausdehnung des einen oder des andern Pinakoides unterscheiden.

Die Reaktion des Phenylhydrazins musste zunächst befremden, doch fand sich bald eine befriedigende Aufklärung ihres Verlaufes, als die Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Heptasalz studiert wurde.

Einwirkung von Salzen.

Bringt man nämlich Diazobenzolnitrat in äquimolekularer Menge zu dem Kalisalz der Heptasäure, so entsteht in guter Ausbeute der mehrfach erwähnte Phenylester. 12 g reines krystallisiertes Diazobenzolnitrat werden allmählich zu der berechneten Menge Kaliumheptasalz in absolutem Alhohol zugefügt. Trotz guter Eiskühlung findet alsbald eine Gasentwicklung statt. Es entweicht Stickstoff, und nach wenigen Minuten fällt ein Gemenge von Eisenoxyd und krystallisiertem Dinitrosoeisenphenylmerkaptid aus. Der Niederschlag wird mit Alkohol extrahiert und dann in siedend heissem Benzol, soweit dies möglich, gelöst. Beim Erkalten krystallisieren braune, glänzende Plättchen aus, die bei 179° schmelzen. Über Schwefelsäure während einer Stunde in Vakuum getrocknet, ergaben sie bei der Analyse 25,4 % Fe. Für $C_6H_5SFe(NO)_2$ folgen 24,9 % Fe.

Aus dem Kalisalz der Heptasäure ist also durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat der Phenylester der Tetrasäure entstanden. Nun hat Leuckart[2]) eine interessante Darstellungsweise von Thiophenolen gefunden, die darauf beruht, dass aus Diazobenzolchlorid und xanthogensaurem Kali unter Stickstoffentwicklung der Xanthogensäurephenylester gebildet wird, der dann beim Kochen mit alkoholischem Kali in Kohlenoxysulfid und in Thiophenol sich spalten lässt.

---

1) cf. pag. 15.

2) Journ. prakt. Chem. 1890, 41, 186.

Mit Vorteil lässt sich das xanthogensaure Kali ersetzen[2]) durch das aus Schwefelkohlenstoff und Kali hergestellte Dithiokarbonat. Dies liefert mit Diazobenzolchlorid zunächst $CO(SC_6H_5)_2$, und dies beim Verseifen Thiophenol.

Aus Thiosulfaten und Diazosalzen entstehen ölige Produkte, die beim Verseifen in Thiophenol und Sulfite zerfallen.

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass an Schwefel gebundenes Kalium bei der Einwirkung von Diazobenzolsalz gegen den Phenylrest unter Stickstoffabspaltung ersetzbar ist. In unserm Falle sollte aus Kaliumheptasalz und Diazobenzolnitrat der Phenylester der Heptasäure entstehen. Nun hat aber bereits Pavel gefunden, und ich konnte diese Beobachtung bestätigen, dass die Salze der Heptsäure durch Jodäthyl zersetzt werden. Wirkt man dagegen erst mit Alkali auf das Heptasalz ein, so entsteht daraus Tetrasalz, und dies gibt mit Jodäthyl leicht den Äthylester. Es scheint, wie bereits früher gesagt, als ob der molekulare Aufbau der Heptasäure den Eintritt umfangreicherer Reste an Stelle des Säurewasserstoffs nur unter gleichzeitiger Sprengung des Moleküls zuliesse. So dürfte die Bildung eines Phenylesters der Tetrasäure durch den sprengenden Einfluss der zunächst nur das Kalium substituierenden Phenylgruppe erklärt sein.

Dass Phenylhydrazin bei Gegenwart der zahlreichen Nitrosogruppen der Heptasäure vorübergehend in Diazobenzol verwandelt werden kann, erscheint wohl möglich, und so wäre ein Zusammenhang zwischen den beiden eben beschriebenen Bildungsweisen des Dinitrosoeisenphenylmerkaptides aus Heptasalz und Phenylhydrazin, resp. Diazobenzolnitrat, gefunden.

Aber weder bei dieser Reaktion zwischen Heptasalz und Diazobenzolsalz oder Heptasalz mit Phenylhydrazin, noch bei den vorher beschriebenen Versuchen ist es gelungen, die Nitrosogruppe ohne Abspaltung vom Molekül in Reaktion zu ziehen.

Es ist hier auch noch der Platz, wo die Umsetzung des Heptasalzes mit Cyankali, der schon frühzeitig[2]) eingehendere Beachtung geschenkt wurde, Erwähnung finden soll.

Fügt man Quecksilbercyanid zur Lösung eines Heptasalzes, so kann man schon in der Kälte aus dem Filtrat von Schwefelquecksilber Nitroprussidsalz isolieren, und umgekehrt erhält man aus Nitroprussidkalium beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff neben Blau-

---

1) Lustig, Chem. Ber. 1891. R. 565. Daccomo Centralbl. 1891, II. 657.
2) cf. Roussin.

säure, Schwefel, Berlinergrün und Berlinerblau, das Kalisalz der Heptasäure.

Verwendet man Cyankali an Stelle von Quecksilbersalz, so entsteht fast augenblicklich eine prachtvolle Violettfärbung; dieselbe ist indes nur auf eine intermediäre Bildung von Nitroprussidkalium zurückzuführen, das sich mit dem vorhandenen Schwefelalkali sofort zu dem bekannten Farbkörper umsetzt.

Um zu konstatieren, ob ein Zwischenprodukt zwischen Heptasalz und Nitroprussidverbindung existenzfähig ist, wurde sowohl mit berechneten (auf eine NO-Gruppe ein Molekül Me'Cy) Mengen Quecksilber-, als Kaliumcyanid auf Heptasalz eingewirkt. Es bildete sich jedesmal, selbst in Eis, sofort Nitroprussidsalz oder die erwähnte Violettfärbung neben gelbem Blutlaugensalz.

Konstitution der Eisennitrososulfide.

Wie Seite 16 näher mitgeteilt wurde, entsteht bei allen zu Eisennitrososulfiden führenden Reaktionen zuerst ein Alkalisalz, resp. ein Ester der Tetrasäure. Diese besitzt vor der Heptasäure eine ungleich einfachere Zusammensetzung und eignet sich deshalb als Ausgangspunkt für die Frage nach der Konstitution der Eisennitrososulfide.

Die Analysenformel des Kaliumtetrasalzes ist FeN_2O_2SK. Die intensiv rotbraune Färbung der Substanz, ihre Unfähigkeit, sich höher zu oxydieren, ferner die leicht eintretende Abscheidung von Eisenoxyd beweisen zur Genüge, dass das Eisen in der Ferriform vorliegt. In dieser kann es sich mit drei einwertigen Elementen oder Gruppen verbinden. Nun ist durch die Bildung der Tetrasäureester aus Merkaptanen, Eisenoxydulhydrat und Stickoxyd bewiesen, dass das Alkyl an Schwefel sitzt, und aus der Entstehung der gleichen Ester aus dem Kaliumtetrasalz und Jodalkyl folgt auch, dass das Kaliumatom an Schwefel gebunden ist. Findet eine Zerstörung eines Esters der Tetrasäure statt, ohne dass stark oxydierend wirkende Agentien anwesend sind, so wird Merkaptan abgespalten. (Tetra- und Heptasalz selber lassen unter gewissen Umständen den Schwefel als solchen oder als Schwefeleisen austreten.) Demnach liegt in der Tetrasäure der Schwefel in der gleichen Oxydationsstufe vor, wie im Merkaptan oder wie im Schwefelwasserstoff, nämlich als zweiwertiges Atom, das mit einem Wasserstoff verbunden als Sulfhydrylgruppe am Eisen sitzt. Es wird also die Formel der Tetrasäure in $(FeN_2O_2)SH$ aufzulösen sein. Dass eine an Ferrieisen gebundene Sulfhydrylgruppe,

resp. deren Wasserstoff, aciden Charakter trägt, ist von Schneider[1]) an den Salzen des Metaferrisulfides nachgewiesen worden. Er stellte die Salze dar:

$$Fe\begin{matrix}S\\SK\end{matrix} \quad \text{und} \quad Fe\begin{matrix}S\\SAg.\end{matrix}$$

Ein Glied dieser Reihe ist der natürlich vorkommende Kupferkies:

$$Fe\begin{matrix}S\\SCu^{I}.\end{matrix}$$

Das Kaliumsalz ist zwar in Wasser nicht löslich, aber ähnlich dem Tetrasalz intensiv dunkelrotbraun gefärbt. Man kann also an Stelle der FeS-Gruppe der Ferrisulfide in den Tetrasalzen FeN_2O_2 setzen.

Da der Stickstoff in Gestalt von Stickoxyd zugeführt wurde, so liegt es nahe, solches auch im fertigen Molekül anzunehmen, umsomehr, als bei allen krystallisierten Verbindungen dieser Klasse Stickstoff und Sauerstoff im Atomverhältnis 1 : 1 sich vorfindet.

Gegen die Annahme von auch nur teilweise höher oxydierten Stickstoffatomen spricht übrigens noch die allbekannte Thatsache, dass mit Nitriten nur Ferrosalze die charakteristische Braunfärbung geben, wobei die Ferroverbindung den Stickstoff bis zu Stickoxyd reduziert. Auch bei unsern Verbindungen wurde mit Nitrit auf Ferrosalze eingewirkt.

Nun könnte man aber die Gruppe FeN_2O_2 als das Ferrosalz der untersalpetrigen Säure ansprechen. Dies veranlasste mich zu folgendem Versuch:

Aus dem gelben Silbersalz der untersalpetrigen Säure $N_2O_2Ag_2$ wurden in eiskalter Lösung durch die ungefähr berechnete Menge Salzsäure die erstere freigemacht und einmal mit Ferro-, dann mit Ferrihydroxyd zusammengebracht, Schwefelkalium zugefügt, und erwärmt. Es war keine Spur von Tetra- oder Heptasalz zu konstatieren. In diesem kann also der FeN_2O_2-Rest nicht als Eisenhyponitrit definiert werden; es sind unveränderte Stickoxydgruppen darin vorhanden. Diesen aber eine ähnliche Rolle zuzuschreiben, wie z. B. den Krystallwasser-, den Ammoniak-, Schwefeläthyl- und Äthermolekülen in den Hydraten, Metallammoniakverbindungen etc. ist unstatthaft. Denn erstens ist die Stickoxydgruppe im Sinne der Valenztheorie ungesättigt; denn trotzdem sie im freien, molekularen Zustande existenzfähig ist, kann sie sich sofort mit Sauerstoff, Chlor,

1) Journ. pr. Chem. 108, **16** [2. F. 2, **141**].

Brom etc. verbinden, wobei der Stickstoff seine Wertigkeit von zwei auf drei, resp. vier oder fünf erhöht. Zweitens aber ergibt die Betrachtung z. B. der drei Chromammoniakverbindungen, dass hier, nach Weglassung der Ammoniakmoleküle, für sich existenzfähige Salze zurückbleiben, z. B. aus dem Roseochromchlorid $Cr5NH_3Cl_3H_2O$ das auch für sich beständige $CrCl_3$. In unserem Falle hinterliesse die Tetrasäure FeN_2O_2SH nach Wegnahme der Stickoxydgruppen das für sich nicht existierende FeSH.

Die Stickoxydgruppen beteiligen sich also am Aufbau des Moleküls in ähnlicher Weise wie Elemente, denen man eine bestimmte Wertigkeit zuschreibt, etwa wie ein Halogen. Dieser Vergleich lässt sich auch experimentell stützen.

Es ist schon von Rathke[1]) beobachtet worden, dass eine alkoholische Lösung von Ferrichlorid durch Merkaptan gebläut wird. Wie nun Herr Dr. Hofmann fand, geben sowohl Ferrijodid als auch Ferribromid in absolut ätherischer Lösung mit Merkaptanen und selbst mit Alkalisulfhydraten (diese in starkem Alkohol gelöst) intensiv violettbraune, resp. rotbraune (bei Anwendung von Alkalisulfhydraten) Lösungen, aus denen sich allerdings äusserst zersetzliche Verbindungen abscheiden lassen, die, was Färbung und Löslichkeitsverhältnisse anlangt, eine nahe Parallele mit den Stickoxydschwefeleisenderivaten verraten. Ein namentlich für die Reindarstellung sehr wesentlicher Unterschied liegt in der verschiedenen Empfindlichkeit gegen Wasser.

Während die halogenführenden Körper durch Wasser sehr schnell zersetzt werden, vertragen die Stickoxydverbindungen meistens sogar kurz dauerndes Aufkochen mit diesem Solvens. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass an Metalle gebundene Halogenatome ziemlich allgemein die Tendenz zeigen, sei es hydrolytisch, sei es elektrolytisch, sich vom Metallatom loszulösen, eine Fähigkeit, die den Stickoxydgruppen abgeht.[2])

Wenn es sonach berechtigt erscheint, die Rolle des Stickoxyds in den Eisennitrososulfiden zu definieren als die einer nicht abdissoziierenden, einwertigen Gruppe, so lässt sich für das Tetrasalz zunächst die Strukturformel aufstellen:

$$\begin{matrix} ON \\ ON \end{matrix}\!\!>\!Fe\!-\!SK.$$

1) Ann. 161, 148.

2) Man vergleiche hiezu die Bestimmung der Leitfähigkeit der Heptasalze pag. 19.

Auffallend ist noch die fast vollständige Reaktionslosigkeit der Stickoxydgruppen. Alle Methoden der organisch-chemischen Praxis das Stickoxyd zu reduzieren, zu oxydieren, oder mit Hydrazin, Hydroxylamin, schwefliger Säure zu verbinden, blieben erfolglos. Die einzige, charakteristische Reaktion, nämlich die Einwirkung von Phenylhydrazin und von Diazobenzolnitrat, erstreckte sich primär doch nur auf einen Ersatz des Wasserstoffatomes der Sulfhydrylgruppe gegen Phenyl. Erst sekundär fand eine Aufspaltung des Heptasalzmoleküles zur Tetraverbindung statt.

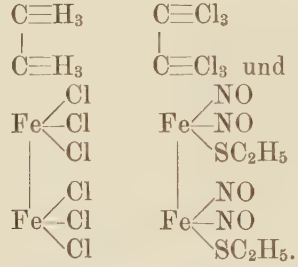
Die grosse Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppen zeigt deutlich, welch' eminenten Einfluss die Natur der daran gebundenen Gruppen oder Atome hat. In den organischen „wahren" Nitrosoverbindungen ist das Stickoxyd an Kohlenstoff gebunden, der auch die eventuellen Umwandlungsprodukte, die Nitro-, Amido-, Azogruppe etc., zu tragen vermag. Dass diese auch an Eisen gebunden auftreten können, ist zwar nicht unmöglich, doch sind derartige Substanzen aller Voraussicht nach sehr empfindlich. Da aber die Eisennitrosoverbindungen nur durch sehr energische Reagentien angegriffen werden, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn in solchen Fällen nur Produkte des völligen Abbaues, Ammoniak und Eisensulfat oder -Oxyd, gefasst werden können.

Die Thatsache, dass Mittel, die bei organischen Nitrosoverbindungen wohl nie versagen, wie z. B. alkoholisches Schwefelammon unter Druck bei 60—100°, die Eisennitrosoverbindungen so gut wie gar nicht angreifen, kann aber die Annahme von Nitrosogruppen nicht erschüttern; diese ist analytisch und synthetisch fest begründet.

Es wurde oben mitgeteilt, dass dem Phenyl- und Äthylester der Tetrasäure in benzolischer Lösung die Doppelformel $Fe_2(NO)_4S_2(C_2H_5$ und $C_6H_5)_2$ zukommt. Dies erinnert an Molekulargewichtsbestimmungen, die mit einer andern Ferriverbindung, nämlich dem Ferrichlorid, wiederholt vorgenommen wurden. V. Meyer und Grünewald[1]) fanden schliesslich, dass im Eisenchlorid, zwar bei der Verdampfungstemperatur, die Molekularformel Fe_2Cl_6 anzunehmen sei, dass aber bei höherer Temperatur Dissoziation zu $FeCl_3$ eintritt. Friedel und Crafts[2]) verdampften das Eisenchlorid in einer Chloratmosphäre und fanden zwischen 321° und 442° eine Dichte, die dem Doppelmolekül Fe_2Cl_6 entspricht. Allerdings hat später P. Th. Muller[3]) durch Siedepunkts-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, **687**.
2) Compt. rend. 107, **301**.
3) Compt. rend. 118, **644—46** [19/3*].

erhöhung das Molekulargewicht des Eisenchlorides in absolutem Alkohol und Äther der Formel $FeCl_3$ entsprechend gefunden, doch ist meines Erachtens dieses Resultat nicht sehr zuverlässig, da Eisenchlorid bekanntermassen organischen Substanzen gegenüber sich öfters sehr reaktionsfähig erweist. Es sei hier nur seiner Rolle als Chlorüberträger gedacht, die man wohl auf die vorübergehende Bildung metallorganischer Verbindungen zurückführen kann. Jede Einwirkung des Eisenchlorides auf das Lösungsmittel wird aber unter Vermehrung der gelösten Moleküle verlaufen und dadurch eine Verminderung des für das Molekulargewicht gefundenen Wertes bewirken. Sehen wir also berechtigter Weise von den Resultaten Mullers ab, so kommt dem Ferrichlorid im gasförmigen, sowie den Verbindungen der Tetrasäure im gelösten Zustande, die Doppelformel zu. Man könnte nun ebenso, wie man im Äthan oder Perchloräthan den Kohlenstoff als vierwertig ansieht, auch den Ferriverbindungen ein vierwertiges Eisen zugrunde legen:



Dass dies völlig unberechtigt ist, ergibt sich aber aus folgender Betrachtung: Wäre das Ferriatom vierwertig, so müsste es vier einwertige Atome oder Atomgruppen binden können. Man müsste also ein dem Kohlenstofftetrachlorid korrespondierendes Ferritetrachlorid erwarten. Da aber keine Eisenverbindung bekannt ist, in der vier Halogen- oder andere einwertige Atome an ein Eisen gebunden sind, so kann die Annahme eines vierwertigen Eisenatomes, auf Grund der Doppelformel des Ferrichlorids oder der Nitrosoeisenverbindungen, nur dann aufrecht erhalten werden, wenn gezeigt wird, dass man als Ursache der Vereinigung zweier $FeCl_3$-Gruppen zu Fe_2Cl_6 dieselbe Kraft annehmen darf, welche Chlor an Eisen oder Kohlenstoff bindet. Ob ein solcher Nachweis möglich ist, erscheint zweifelhaft. Bis jetzt ist er noch nicht geführt worden.

Die Fälle, in denen sich Atome desselben Elementes mit einander verketten können, wenn gleichzeitig andere Elemente oder Gruppen

daran gebunden sind, lassen sich auf die Metalloide Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel und wenige Metalle beschränken und sind, ausser beim Kohlenstoff, wenig zahlreich. Bei den Elementen, die diese Eigenschaften in hervorragendem Masse zeigen, den Metalloiden Kohlenstoff, Silicium und Schwefel, kann aber das betreffende mehrwertige Atom seine Sättigungskapazität vollständig durch fremde Atome befriedigen. Beim Eisen kennt man dagegen keine Tetrahalogenderivate.

Nun gibt es aber in der unorganischen Chemie eine grosse Anzahl von Verbindungen, wo der Zusammenhang nicht mehr ausschliesslich durch die von der Valenztheorie der Zahl nach beschränkten Einzelkräfte der Atome bewirkt werden kann. Es sind dies in erster Linie die Krystallwasser- und die Metallammoniakverbindungen. Wie sich in diesen ein Molekül eines Salzes mit einem oder mehreren Molekülen Wasser oder Ammoniak verbinden kann, ohne dass deshalb neueren Anschauungen gemäss [1]) die Wertigkeit der die Teilmoleküle aufbauenden Atome vermehrt werden müsste, so wird man auch die Zusammenlagerung zweier Ferrichloridmoleküle zum Doppelmolekül Fe_2Cl_6 nicht auf eine höhere Valenz des Eisenatoms zurückführen müssen.

Bei den Eisennitrosoverbindungen hat nun die Doppelformel der Ester der einfachsten Säure $[Fe(NO)_2SR]_2$ eine hervorragende Bedeutung, insofern sie verstehen lässt, warum die komplizierte Heptanitrososulfosäure eine so überraschende Beständigkeit zeigt. Ihre Entstehung aus der Tetranitrososulfosäure findet unter Austritt von Stickoxydul, Wasser und Schwefelalkali statt, was sich in folgender Weise formulieren lässt:

$$8Fe(NO)_2SH = 2Fe_4(NO)_7S_3H + 2SH + N_2O + H_2O.$$

Der Austritt von Schwefelwasserstoff kann nur aus zwei Sulfhydrylgruppen erfolgen, wobei

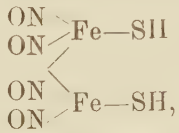
I. $(NO)_2Fe—S—Fe(NO)_2$

entstehen muss. Die Entwicklung von Stickoxydul kann nur durch Reduktion von Stickoxyd durch die Sulfhydrylgruppe bewirkt werden, was am einfachsten so vor sich geht, dass das Wasserstoffatom an den Sauerstoff einer Stickoxydgruppe sich anlagert, diese also entweder in untersalpetrige Säure oder ein Isomeres verwandelt wird, welches dann unter Wasseraustritt Stickoxydul liefert. Die Gleichung für diese Reaktion ist:

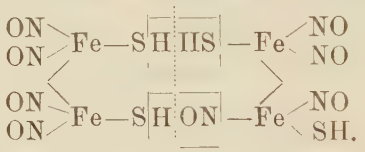
II. $(NO)_2 = Fe—S[H\,ON]—Fe<^{NO}_{SH},$

1) cf. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie III, **267**, VIII, **153** u. **189**, IX, **382**

wobei also eine Eisenschwefeleisenbindung zu stande kommt. Die beiden zu erwartenden Verbindungen I und II lassen sich aber nie für sich darstellen, sondern statt ihrer tritt stets Heptasäure auf, die mithin aus beiden Teilen zusammengesetzt sein muss. Die daraus abzuleitende Grösse des gebildeten Moleküls zu $Fe_4(NO)_7S_3H$ hat auch die Molekulargewichtsbestimmung der Heptasäure bestens bestätigt. Den Zusammenhang zwischen Eisen und Eisen vermittelt dabei zweifellos dieselbe Kraft, welche das hypothetische Dinitrosoferrimerkaptid zur Bildung des Doppelmoleküls, des Esters der Eisentetranitrososulfosäure $Fe_2(NO)_4S_2R_2$, veranlasst. Schreiben wir die letztgenannte Säure



wobei die geknickte Linie eine gegenseitige Absättigung der Eisenatome ausdrücken soll, die aber nicht im Sinne der Valenztheorie aufzufassen ist, so wird die Bildungsgleichung der Heptasäure:



Es entsteht also ein Ring aus vier Eisen- und zwei Schwefelatomen. Der hohe Grad von Stabilität, den die Heptasäure aufweist, wird danach erreicht, einmal durch die feste Eisenschwefeleisenbindung, sodann durch das entschiedene Bestreben der Ferriatome, sich aneinander zu lagern.

Die Lagerung der Sulfhydrylgruppe, in der die Säurenatur des ganzen Stickoxydschwefeleisenkomplexes sich anhäuft, scheint nun zu verhindern, dass sich Ester der Heptasäure bilden können. Bei der stark ausgeprägten sauren Natur dieser (ihr Kaliumsalz wird von verdünnter Schwefelsäure kaum verändert), muss es im höchsten Grade auffallen, dass nach keiner bisher bekannten Methode Ester dargestellt werden konnten. Die Einwirkung von Jodmethyl und -äthyl liefert nur die Ester der Tetrasäure, mit Chlorwasserstoff gesättigter Alkohol gab keinen Ester, und bei der so leicht eintretenden Reaktion mit Diazobenzolsalz entstand nur der Phenylester der Tetrasäure. Der Ersatz des Säurewasserstoffs der Heptasäure durch umfangreichere Gruppen wie Äthyl und Phenyl erscheint daher, wie schon erwähnt, unmöglich.

III. Teil.

Darstellung der Salze einer Dinitrosoeisenthiosulfosäure.

Nachdem durch die neue Bildungsmethode der Ester der Tetrasäure aus Merkaptanen, Eisenoxydul und Stickoxyd der strikte Beweis geliefert war, dass die salzbildende Eigenschaft der Eisennitrososulfosäuren durch die ans Eisen gebundene Sulfhydrylgruppe bedingt wird, entstand die Frage, ob auch an Thiosulfat gebundenes Eisen zur Aufnahme von Stickoxyd und damit zur Bildung einer neuen Stickoxydschwefeleisensäure fähig sei.

In der That gelang es, wohl charakterisierte Salze einer Säure von der einfachsten Formel $Fe(NO)_2SSO_3Me' + xH_2O$ darzustellen.

Leitet man einen raschen Strom von Stickoxyd durch eine ca. 50° warme Lösung von 150 g Eisenvitriol und 130 g Kaliumthiosulfat in 400 ccm Wasser, so wird das Gas energisch absorbiert und färbt sich die Lösung fast augenblicklich intensiv dunkelbraun, um beim längerem Durchleiten des Gases bronzeglänzende, rotbraune Plättchen des Kalisalzes der neuen Verbindung abzuscheiden. Zu einer Bildung von Eisenhydroxyd kommt es hierbei nicht und tritt nur eine geringfügige Zersetzung des Thiosulfats ein. Wenn nach 10stündigem Durchleiten von Stickoxyd keine Vermehrung der Krystalle eintritt, so wird der Krystallbrei von der Mutterlauge abgesaugt. Der feste Rückstand wird in möglichst wenig Wasser von 70° gelöst, und aus dem Filtrat der reine krystallisierte Körper durch Abkühlen zum Teil wieder ausgeschieden. Auf diese Weise wurden an umkrystallisiertem Produkt 37 g des Salzes erhalten. Die Krystalle waren deutlich ausgebildet und wurden unter dem Mikroskop als rhombische, nach der Basis entwickelte Tafeln erkannt.

Da beim Trocknen der Verbindung im Exsikkator eine unter Stickoxydaustritt erfolgende Zersetzung sich bemerkbar machte, so

wurden die Krystalle lufttrocken analysiert und ergaben dabei folgende Zusammensetzung:

$$Fe(NO)_2SSO_3K + H_2O$$

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:		
Fe	19,7	20,2		
N	9,8	9,3	9,4	9,5
S	22,5	23,2		
K	13,7	13,5		
H_2O	6,3	6,5	6,3.	

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt, mit der Änderung, dass auf eine nur 20 cm lange Kupferoxydschicht zwei gut reduzierte Kupferspiralen folgten. Der aufgefangene Stickstoff gab mit Ferrosulfat keine Stickoxydreaktion. Der Fehler im Stickstoff rührt jedenfalls von der teilweisen Zersetzung durch die zum Verdrängen der Luft verwendete Kohlensäure her. Zur Eisen- und Kaliumbestimmung wurde die Verbindung durch schwaches Glühen zerstört, nach Abrauchen mit Salpetersäure durch Ammoniak das Eisen vom Kalium getrennt. — Die Schwefelbestimmung erfolgte nach der Methode von Carius. Das Krystallwasser wurde durch Glühen der Substanz in einer Verbrennungsröhre und Auffangen im Chlorcalciumapparat bestimmt. Um das Übergehen von höheren Stickoxyden zu verhindern, wurden auch hier zwei reduzierte Kupferspiralen vorgelegt.

Das Kalisalz ist in warmem Wasser verhältnismässig schwer, in kaltem wenig löslich. 1 cg genügt aber, um $^1/_2$ l Wasser intensiv weingelb zu färben. Bei stärkerer Konzentration ist die Lösung braungelb. Äther, absoluter Alkohol, sowie Aceton lösen gar nicht, wohl aber noch 50prozentiger Alkohol. Verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Zersetzung mit intensiv grünstichig gelber Farbe. Beim Erhitzen tritt vorübergehend Rosafärbung auf, dann folgt Zersetzung unter Gasentbindung und Abspaltung von Schwefel und schwefliger Säure. Ätzalkalien zersetzen erst bei ca. 70°, Ammoniak allmählich auch in der Kälte.

Permanganat in alkalischer Lösung wird bis zu Mangandioxyd reduziert, in saurer ganz entfärbt, wobei der Thiosulforest zu Schwefelsäure, die Nitrosogruppen zu Salpetersäure oxydiert werden.

Ferricyankalium, in neutraler Lösung zum gelösten Kalisalz zugefügt, gibt eine beim Kochen beständige Lösung von Berlinergrün.

Bringt man zu der kalten Lösung des Kalisalzes Ferrocyankalium, so färbt sich das Gemisch augenblicklich prachtvoll dunkelrot. Nach einer Weile scheidet sich aus dieser Lösung ein amorpher roter Körper ab, der durch einen Tropfen Säure sich blau färbt, nach dem Neutralisieren durch Natriumkarbonat aber wieder rot erscheint. Derselbe konnte wegen bald eintretender Zersetzung weder in krystallisiertem, noch in genügend reinem amorphen Zustand isoliert werden. Cyankalium, ebenso Blausäure und Natriumkarbonat ruft eine Gasentbindung hervor, dann tritt vorübergehend Violettfärbung auf. Wahrscheinlich beruht dieselbe, wie bei der Heptasäure, auf einer intermediären Bildung von Nitroprussidsalz. Jodtinktur, ebenso Kaliumbichromat bewirkte Gasentwicklung und Eisenoxydabscheidung. Mit Schwefelnatrium, sowie mit konzentrierter Kalilauge stellt sich eine Braunrotfärbung, ähnlich der von Tetrasalzen, ein. Überschichtet man das trockene Salz mit konzentrierter Schwefelsäure und übergiesst dieselbe mit Bichromat, so entsteht eine prachtvolle Rosafärbung, die unter Schwefelabscheidung in Pfirsichblütfarben übergeht.

Zur Darstellung des Natronsalzes verfährt man in ganz entsprechender Weise wie beim Kalisalz. Die Krystallisation erfolgt hier nur schwieriger wegen der grösseren Löslichkeit dieses Produktes. Die beste Ausbeute kann erzielt werden, wenn man 222 g Eisenvitriol mit 396 g Natriumthiosulfat in je 150 ccm heissen Wassers löst, die Lösungen noch 50° warm vereinigt und, ohne die Abkühlung abzuwarten, einen raschen Strom von Stickoxyd hindurchschickt.

Die nach ca. zehnstündigem Durchleiten ausfallenden, asymmetrischen Krystalle sind braunschwarze Flimmer. Sie konnten, von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, aus 70° heissem Wasser umkrystallisiert werden. Die Ausbeute betrug darnach 75 g. Nach dem Trocknen des Salzes in einer Stickoxydatmosphäre über Schwefelsäure wurde es zur Analyse verwendet. Bei der grossen Zersetzlichkeit erschien das Aufbewahren in einer Stickoxydatmosphäre zweckmässig. Unter 0° ist die Verbindung einige Zeit beständig, es entweichen jedoch fortwährend geringe Mengen von Stickoxyd, selbst in verschlossenen Gefässen.

Zusammensetzung für $Fe(NO)_2S_2O_3Na + 2H_2O$

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:	
Fe	19,5	19,2	19,3
N	9,8	9,1	9,8
S	22,3	23,1	
Na	8,0	7,7	7,8
H_2O	12,5	12,5.	

Das Ammonsalz wurde wie das Kalisalz dargestellt. Vermöge seiner verhältnismässig geringen Löslichkeit in Wasser fällt es leicht in Krystallflimmern von glänzend schwarzer Farbe aus. Es zeichnet sich, wie das Kalisalz, durch grössere Beständigkeit vor dem Natriumsalz aus. Es lässt sich auch dieses Salz aus warmem Wasser umkrystallisieren und wird dann in Form glänzend schwarzer, anscheinend rhombischer Plättchen erhalten.

Zusammensetzung für $Fe(NO)_2S_2O_3NH_4 + H_2O$

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:	
Fe	21,2	22,0	
N	16,0	16,4	
S	24,2	24,4	
NH_3	6,4	6,5	6,3
H	1,9	2,0	1,9.

Die Ammoniakbestimmung geschah durch Destillation mit Kalilauge und Titrieren.

Weitere charakteristische Salze der neuen Stickoxydschwefeleisensäure sind das Rubidium- und Cäsiumsalz, welche aus dem Natronsalz und Chlorrubidium, bez. Chlorcäsium, durch doppelte Umsetzung sich erhalten lassen. Das Rubidiumsalz ist bedeutend schwerer löslich in Wasser, als das Natriumsalz. Es wird nach dem angegebenen Verfahren aus der heissen, konzentrierten Lösung in diamantglänzenden, schwarzen, spiessigen Krystallen erhalten. Die Analyse wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt und ergab wegen grösserer Reinheit des Präparates gute Werte für die Formel:

$Fe(NO)_2S_2O_3Rb + H_2O$

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:
Fe	16,9	17,3
N	8,4	8,3
Rb	25,7	25,8
H_2O	5,4	5,5.

Das Cäsiumsalz ist das am schwersten lösliche Salz der Reihe. Versetzt man daher die heisse Lösung des Natronsalzes mit Cäsiumchlorid, so krystallisiert die neue Alkaliverbindung beim Erkalten ziemlich rasch in schwarzen, glänzenden Krystallflimmern aus.

Analyse für $Fe(NO)_2S_2O_3Cs$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:
Fe	15,5	15,7
N	7,7	7,6
S	17,7	17,6
Cs	36,8	36,9
H_2O	0,0	0,5.

Es unterscheidet sich also dieses Salz von den vorhergehenden durch den Mangel an Krystallwasser.

Salze der Dinitrosoeisenthiosulfosäure mit Kupfer und Silber scheinen nicht zu existieren. Bei der Zugabe von Kupfervitriol oder Silbernitrat zur Lösung eines Salzes obiger Säure bilden sich unter Abspaltung von Stickoxydul und Eisenhydroxyd fast augenblicklich Schwefelkupfer und Schwefelsilber.

Barium, Strontium und Calcium liessen zwar die Bildung von wohl definierten Salzen erwarten, einesteils, weil diese Elemente mit der unterschwefligen Säure schön krystallisierende Körper geben und anderenteils, weil Pavel die Erdalkaliverbindungen der Heptasäure durch doppelte Umsetzung mit den betreffenden Metallhydroxyden erhalten haben will. Es gelang mir jedoch nicht, eine Verbindung der neuen Säure mit alkalischen Erden zu isolieren.

Thalliumsulfat scheint mit den Salzen der Dinitrososäure in keiner Weise zu reagieren, obwohl Tetrasäure sowohl, als auch die Heptasäure mit Thallium sehr charakteristische, schwerlösliche Verbindungen eingehen.

Mit Bleinitrat, sowie mit Quecksilberchlorid entstehen Verbindungen in Form grauer, amorpher Niederschläge, deren Analyse wegen starker Verunreinigung mit den Metallsulfaten unterblieb.

Allem Anschein nach gibt die Dinitrosoeisenthiosulfosäure nur mit den Alkalien krystallisierende Verbindungen.

Den in diesem Kapitel beschriebenen Salzen liegt offenbar ein und dieselbe Säure zu Grunde. Angesichts der Bildungsweise und der Analysen lässt sich für die Salze die allgemeine Formel: $(NO)_2FeS—SO_3Me' + xH_2O$ aufstellen. Für die Säure eignet sich der Name Dinitrosoeisenthiosulfosäure. Nach den gewählten Mengenverhältnissen trifft ein Molekül Ferrosulfat auf zwei Moleküle Thiosulfat, und kann man die Bildung z. B. des Kalisalzes in folgender Weise formulieren:

$$FeSO_4 + 2K_2SO_3 = K_2SO_4 + KO_3S_2—Fe—S_2O_3K,$$
$$2KO_3S_2—Fe—S_2O_3K + 4NO = 2(NO)_2FeS_2O_3K + 2(S_2O_3K).$$

Über das Schicksal der bei der Reaktion abgespaltenen S_2O_3K-Gruppen lässt sich Bestimmtes nicht aussagen. Wahrscheinlich aber bildet sich Kaliumtetrathionat. Es war jedoch nicht möglich, dieses von den beigemengten Salzen zu befreien. Kaliumtetrathionat scheint auch, nach mehreren Versuchen zu urteilen, mit Ferrosulfat und Stickoxyd keine den besprochenen Salzen ähnliche Verbindung einzugehen.

Physikalische Eigenschaften.

Die intensiv grünstichig-gelben Lösungen des Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalzes wurden hinsichtlich ihrer Absorptionsspektra untersucht, und konnte bei allen drei Salzen dieselbe einseitige Absorption des Lichtes von λ = ca. 520 an nach dem brechbaren Ende zu festgestellt werden.

Die Konzentration der Lösung betrug dabei ca. 5 Centigramm auf ein Liter Wasser. Die Lösung des Kalium- und Natronsalzes der Heptasäure dagegen (in Alkohol) zeigte ein anderes, sehr charakteristisches Absorptionsspektrum, welches zum Unterschied hier ebenfalls Platz finden mag.

Dasselbe besteht in einen breiten Band im Gelb und einer viel intensiveren Absorption nach dem brechbaren Ende zu:

Natronsalz λ = 585 Maximum
ab λ = 516 völlige Absorption,
Kalisalz λ = 584 Maximum
ab λ = 518 völlige Absorption.

Krystallmessungen an den Salzen der Dinitrososäure mussten leider wegen der meist ganz dünn tafelförmigen Ausbildung, sowie wegen der Zersetzlichkeit der Krystalle unterbleiben.

Das Cäsiumsalz zeigte abweichend von den anderen ein Wachstum der Krystalle nach dem Prisma.

Sämtlichen Salzen ist, je nach der Dicke der Tafeln, ein mehr oder weniger deutlicher Pleochroismus eigen. Die Krystalle lassen die dunkelste Farbe erkennen, wenn ihre Längsachse mit dem kurzen Nikolhauptschnitt zusammenfällt. Der Farbenwechsel wurde beobachtet beim

Natronsalz, aus Gelb in Braungelb,
Kalisalz, aus Hellbraun in Dunkelbraun,
Ammonsalz, aus Rotbraun in Dunkelbraun,
Rubidiumsalz, aus Braunrot in Braunschwarz,
Cäsiumsalz, aus Hellgrün in Braunrot.

Am deutlichsten lässt sich die Erscheinung beim Cäsiumsalz erkennen. Jedenfalls jedoch sind die drei Farben Gelb, Braun und Grün allen Salzen gemeinsam, da sie sämtlich den Systemen mit drei ungleichen Axen anzugehören scheinen, aber nur beim Cäsiumsalz erlaubt die prismatische Ausbildung der Krystalle die Beobachtung der dritten Farbe. —

Die Molekulargrösse der dinitrosoeisenthiosulfosauren Salze liess sich nicht bestimmen, da dieselben unlöslich in den für die Messung der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung geeigneten Mitteln sind. Auch der Bestimmung der Leitfähigkeit kann hier kein Gewicht beigelegt werden, da dieselbe mit der Zeit sehr rasch zunimmt, was auf eine tiefer gehende Zersetzung der Lösung schliessen lässt.

Versuche, in der Heptasäure den SK-Rest durch den Thiosulforest zu ersetzen.

Nachdem es geglückt war in der Tetrasäure den Thiosulforest für das Sulfhydryl einzuführen, sollte dasselbe bei der Heptasäure versucht werden.

Zu dem Zwecke wurde mit Jod auf Heptasalz und Sulfit eingewirkt im Sinne der Gleichung:

$$Fe_4(NO)_7S_2SK + KSO_3K + 2J = 2JK + Fe_4(NO)_7S_2{-}S{-}SO_3K,$$

entsprechend der von Spring[1]) gefundenen Bildungsweise von Thiosulfat aus Jod, Sulfit und Schwefelkalium. Das Heptasalz blieb unverändert. Lässt man in gleicher Absicht, analog dem früher gebräuchlichen Roussin'schen Verfahren, zu einer ca. 50° heissen Lösung von 56 g Kaliumthiosulfat und 34 g Kaliumnitrit in 500 ccm Wasser in dünnem Strahle eine gleich warme Lösung von 220 g Eisenvitriol in $^1/_2$ Liter Wasser allmählich zufliessen, so färbt sich die Lösung im Augenblick der Vereinigung intensiv dunkelbraun. Erwärmt man noch kurze Zeit auf 60°, so tritt unter Eisenoxydabscheidung eine geringe Gasentwicklung ein. Die Lösung ist nun braun gefärbt, jedoch weniger intensiv als die eines Heptasalzes; auch besitzt sie nicht die Eigenschaft der letzteren, die Haut braunschwarz zu färben.

Die noch heisse Flüssigkeit wird rasch vom Eisenhydroxyd abfiltriert, worauf schon nach kurzer Zeit aus dem erkaltenden Filtrat die bronzeglänzenden, dünnen Flimmer des Kalisalzes der Dinitrosoeisenthiosulfosäure sich abscheiden. Beim weiteren Belassen in der Mutterlauge bilden sie sich zuweilen auch zu etwas dickeren und dann

1) Pogg. Ann. 74, 275.

schwarzen, diamantglänzenden Plättchen aus. Die Krystalle wurden auf Thon getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Analyse ergab von dem lufttrockenen Salze folgende Werte:

für $Fe(NO)_2S_2O_3K + H_2O$

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:
Fe	19,7	20,2
N	9,8	9,6
K	13,7	13,9.

Es hat sich also das Salz der Dinitrosoeisenthiosulfosäure auch unter Anwendung von Nitrit nach dem Verfahren von Roussin darstellen lassen.

Wie nun (cf. pag. 13) bei Einwirkung von Stickoxyd, sowie Nitrit auf Schwefeleisen in primärer Reaktion Tetrasalz entstand, das dann in Heptasalz überging, so ist hier aus Ferrokaliumthiosulfat und Natriumnitrit oder Stickoxyd ein Eisentetra- (resp. di-) nitrosothiosulfosaures Kalium entstanden, dessen Überführung in ein Analogon der Heptasäure man erwarten sollte. Verliefe die Zersetzung der Dinitrosoeisenthiosulfosäure analog der früher[1]) bei der Tetrasäure angeführten Gleichung, so wäre die Bildung einer Eisenheptanitrosothiosulfosäure vorauszusehen.

Sowohl aber beim längeren Stehen der wässrigen Lösung in der Kälte, als beim Eindampfen auf dem Wasserbade wird unter schwacher Gasentwickelung von Stickoxydul und einer geringen Menge schwefliger Säure das entsprechende Alkalisalz der Heptasäure gebildet. Das Natronsalz derselben krystallisierte in büschelförmig vereinten, langen Nadeln nach dem Einengen und Erkalten des Filtrates aus und ergab bei der Analyse die Formel:

$Fe_4(NO)_7S_3Na + 2H_2O$

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:
N	16,6	16,4
Na	3,9	4,4
H_2O	6,1	6,5.

Da das Natronsalz in analysenreinem Zustande kaum zu erhalten ist, so wurde es zur Kontrolle in das Cäsiumsalz übergeführt.

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Cs + H_2O$:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:
Fe	32,9	33,1
N	14,4	14,5
Cs	19,5	19,4.

1) cf. pag. 17, Anmerk. 2.

In der Tetrasäure lässt sich also die Sulfhydrylgruppe SH durch den Rest der Thioschwefelsäure SSO_3H ersetzen, nicht aber in der Heptasäure. Es erinnert dieses Verhalten deutlich an das Unvermögen der Heptasäure, Ester zu liefern.[1])

Konstitution der Dinitrosoeisenthiosulfosäure.

Für die schon im Namen liegende Annahme, dass in der neuen Säure der Thiosulforest unangegriffen vorhanden ist, spricht erstens die Analyse, zweitens der bei der Zersetzung auftretende Geruch nach schwefliger Säure und die gleichzeitige Abscheidung von freiem Schwefel.

Es sind nun die beiden Möglichkeiten vorhanden, dass entweder der Sauerstoff oder der Schwefel des Thiosulforestes die Bindung mit dem Eisen herstellt. Bei der grossen Affinität des zweiwertigen Schwefels zum Eisen ist es jedoch weit wahrscheinlicher, dass das Eisen mit dem Schwefel und nicht mit dem Hydroxylsauerstoff verbunden ist. Diese Annahme deckt sich gut mit der Unfähigkeit, der besprochenen Säure ein Thalliumsalz zu liefern, während doch die Tetra- und Heptasäure sehr charakteristische Thalliumverbindungen aufweisen. In diesen ist das Thallium an Schwefel gebunden, während die den Thiosulfatrest enthaltende Säure basenbildende Elemente nur an Sauerstoff binden kann.

Die Beständigkeit des Thallosulfites widerspricht dem keineswegs, da auch in der schwefligen Säure ein Wasserstoffatom direkt an Schwefel gebunden ist, so dass das Thallium in seiner Sulfitverbindung seine dem Schwefelwasserstoff gegenüber ausgeprägte Schwermetallnatur teilweise wenigstens befriedigen kann.

Für das Vorhandensein von Nitrosogruppen in unserer Verbindung kann, abgesehen von der Synthese, das Gelingen der Liebermannschen Probe herangezogen werden.

Eine Messerspitze voll des Kalisalzes wurde mit ebensoviel Phenol zusammengebracht und mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, wobei erst Violett-, hierauf intensive Blaufärbung eintrat. Beim Verdünnen mit Wasser trat dann das bekannte Kornblumenblau sehr schön hervor. Merkwürdigerweise gelang die Reaktion nur mit Salzen der Dinitrososäure. Bei den Estern der Tetrasäure und bei Heptasalz erscheint zwar ebenfalls die erste Blaufärbung, bei Zusatz von Kalilauge zur verdünnten Lösung erfolgt jedoch Gelbfärbung.

1) cf. pag. 17.

Wendet man an Stelle von Phenol Resorcin und Dinitrososalz an, so erhält man beim Versetzen der verdünnten Lösung mit Ammoniak eine prachtvolle Fluorescenz. Im auffallenden Licht erscheint die Färbung ziegelrot, im durchfallenden tief dunkelrot. — Auch dieses Verhalten kann hier als Beweis für die Nitrosogruppe gelten.

Sind nun die NO-Gruppen der Dinitrosoeisenthiosulfosäure mit dem Eisen oder dem Thiosulforest verkettet?

Würden die Nitrosogruppen hier nicht am Eisen, sondern am Thiosulforest lagern, ähnlich vielleicht, wie es in der Nitrosohydroxylaminsulfonsäure angenommen wird, so hätte es eventuell gelingen müssen, eine Nitrosothiosulfatverbindung zu isolieren und die Dinitrososäure synthetisch aufzubauen, was jedoch nicht möglich war. Doch fand sich bei einem dahingehenden Versuch eine interessante, erwähnenswerte Reaktion. Lässt man durch konzentriertes, wässriges Kaliumthiosulfat gasförmiges Stickoxyd tagelang hindurchgehen, so findet weder eine Absorption des Gases, noch eine Veränderung der Lösung statt. Fügt man jedoch ganz konzentrierte Ätzkalilösung hinzu und leitet jetzt zehn Stunden unter Eiskühlung das Gas hindurch, so scheiden sich allmählich weisse, seideglänzende Nädelchen ab, die äusserst leicht in Wasser löslich sind und nur in konzentrierter Kalilauge beständig bleiben. Mit Natriumthiosulfat ist kein krystallisierter Körper erhalten worden, wohl wegen zu grosser Löslichkeit der Natriumverbindung.

Die Krystalle saugt man rasch ab und streicht sie auf porösen Thon, um sie vollständig von der Lauge zu befreien. Wegen zu grosser Zersetzlichkeit ist ein Umkrystallisieren aus Wasser oder Kalilauge unmöglich. Es wurden indessen Analysen von dem ungereinigten, lufttrockenen Präparate ausgeführt, die zu der Formel

$$ON{-}N\begin{cases}OK\\SO_3K\end{cases}$$

führten:

berechnete Prozente:		gefundene Prozente:		
S	14,7	14,6	14,6	
N	12,8	12,7		
K	35,8	35,1	35,7	35,2
H_2O	0,0	2,1	2,3.	

Die Analysen wurden wieder wie früher angegeben ausgeführt. Durch quantitative Zersetzung des Salzes mit verdünnter Salzsäure wurde reines Stickoxydul freigemacht und dieses über Kalilauge aufgefangen.

Resultat: 12,1 und 12,4 % N_2O.

Löst man den Körper in Wasser, so tritt nach kurzer Zeit Gasentwicklung ein, die durch Zusatz verdünnter Säuren verstärkt wird. Ferrosulfat und Ferrichlorid zersetzen unter stürmischer Gasentwicklung (N_2O). Die Lösung des Salzes entfärbt Manganoxydsalz oder Indigo nicht, gibt mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, der sich in Salzsäure vorübergehend löst, um sich bald unter Entbindung von Stickoxydul und Fällung von Bariumsulfat zu zersetzen. Obwohl der scheinbare Wassergehalt des Körpers auffallend bleibt, ist nach allen Reaktionen und der übrigen Analyse entsprechend die Verbindung als das basische Kalisalz der Nitrosohydroxylaminsulfonsäure anzusprechen, deren Salze von Davy[1]) beim Einleiten von Stickoxyd in eine alkalische Lösung von Kaliumsulfit nach der Gleichung:

$$K_2SO_3 + 2NO = K_2SN_2O_5$$

erhalten wurden, deren Konstitution aber erst von Raschig[2]) klargestellt worden ist.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Stickoxyd und Alkalithiosulfat erfolgt jedenfalls so, dass das Thiosulfat in Sulfit und Schwefel zerfällt, letzterer zu Thiosulfat sich oxydiert, um zur Hälfte zu Sulfit zu werden u. s. f., bis alles Thiosulfat in Sulfit, beziehentlich Nitrosohydroxylaminsulfonat umgewandelt ist.

Wie wir gesehen haben, gibt das entstandene Kalisalz der Nitrosohydroxylaminsulfonsäure weder mit Ferro-, noch mit Ferrisalz eine der Dinitrosoeisenthiosulfosäure ähnliche Verbindung, und sind wir berechtigt daraus zu folgern, dass das Stickoxyd der Dinitrosoeisenthiosulfosäure nicht am Thiosulforest, sondern wie in den früher untersuchten Salzen der Nitrososulfide am Eisen lagert.

Wir haben also für unsere Säure eine ganz ähnliche Konstitution wie für die Tetrasäure anzunehmen. Aus Analogie mit derselben soll auch hier die Doppelformel gelten, wenn schon dieselbe experimentell nicht bewiesen ist:

1) Elemente 1, **249.**

2) Ann. 241, **230.**

IV. Teil.

Versuche, eine Nitrosoverbindung des Kobalts, Nickels und Mangans darzustellen, und die dabei erhaltenen Metallammoniakverbindungen.

Demel[1]) erwähnt am Schluss seiner Arbeit über Eisennitrososulfide mit wenigen Worten einige erfolglose Versuche, das Eisen dieser Verbindungen durch Kobalt, Nickel und Mangan zu ersetzen. Er verfuhr dabei nach der Vorschrift Roussins für die Darstellung der Heptasalze, nur fügte er an Stelle von Ferrosulfat Salze des zweiwertigen Kobalts etc. zur Lösung von Alkalinitrit und Sulfid hinzu.

In der gleichen Absicht leitete ich zunächst einen Strom von Stickoxydgas durch eine Lösung von Kobaltsulfat und Alkalithiosulfat. Nach längerem Durchleiten des Gases trat eine intensive Braunfärbung des Gemisches ein, während sich auf dem Boden des Gefässes eine geringe Menge Schwefel ausschied. Es schien jedoch bald, als ob die Reaktion nicht durch Stickoxyd, sondern durch höhere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs hervorgerufen würde, denn je reiner das angewandte Gas war, d. h. je vollständiger es durch Wasser von Stickstoffdioxyd befreit worden war, desto länger liess der Eintritt der Braunfärbung auf sich warten. In der That erschien bei einem Versuch mit gasförmiger, salpetriger Säure, resp. dem Gemenge von Stickoxyd und Stickdioxyd, das man aus Nitrit und konzentrierter Schwefelsäure erhält, die Braunfärbung der Kobaltthiosulfatlösung bereits nach Durchgang der ersten Gasblasen. Wohl noch zweckmässiger bringt man Kobaltsulfat, Thiosulfat und Nitrit in konzentrierter, kalter Lösung zusammen und fügt Essigsäure hinzu. Fast augenblicklich geht dann das Blauviolett der Lösung in ein tiefes Dunkelbraun über. Fügt man

1) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1879, **461**.

jetzt Alkohol hinzu, so scheidet sich Alkalisulfat in reicher Menge ab, während eine braune Lösung verbleibt, aus der bei Ätherzusatz ein dunkelbraunes Öl sich absondert. Leider war dieses noch zu sehr mit Alkalisulfat und Thiosulfat verunreinigt, als dass das Verhältnis zwischen Kobalt, Schwefel und Stickstoff hätte ermittelt werden können. Zur Krystallisation war die Substanz nicht zu bringen, selbst nicht bei monatelangem Verweilen über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Eine Zersetzung trat dabei nicht ein.

Wenn auch die intensive Braunfärbung der wässrigen Lösung sofort an die Eisennitrosoverbindungen erinnert, so weist doch der Umstand, dass die Bildung nur bei Anwesenheit von Stickdioxyd verläuft, darauf hin, dass keine wirkliche Analogie vorliegt. Dies geht auch daraus hervor, dass die Lösung mit Cäsium- oder Rubidiumchlorid versetzt keine schwerlöslichen Verbindungen liefert, während doch die Eisennitrososulfonate durch diese Reagentien fast quantitativ gefällt werden.

Zwischen der Nitrosohydroxylaminsulfonsäure und der Verbindung besteht anscheinend auch kein näherer Zusammenhang, da obige Säure augenblicklich unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt wird, wenn eine Lösung von Kobaltsulfat hinzugegeben wird.

Ähnliche Versuche wie mit Kobalt wurden auch mit Nickel und Mangan angestellt, und konnte bei Nickel einigemale eine braungefärbte Lösung, in der sich das Metall qualitativ nachweisen liess, isoliert werden, sobald nämlich Nickelsulfat, Alkalithiosulfat und Nitrit zusammen in Lösung schwach erwärmt und darauf mit Aceton versetzt wurde. Doch war die so erhaltene Verbindung ebensowenig krystallisationsfähig, als die mit Kobaltsalzen erhaltene, und zeigte sie sich ausserdem bedeutend weniger haltbar als jene, so dass die Reindarstellung von vornherein als aussichtslos erschien.

Wenn nun auch alle Versuche eine Kobalttetra- oder -Heptanitrososulfosäure darzustellen misslangen, so führte doch die konsequente Verfolgung des Prinzipes, durch Einwirkung gasförmigen Stickoxydes Nitrosoverbindungen von Metallen der achten Gruppe, speziell von Eisen, Kobalt und Nickel darzustellen, zur Entdeckung einer Klasse von Metallammoniakverbindungen, deren Ausdehnung zur Zeit noch nicht abzusehen ist.

Ähnlich wie (cf. pag. 11) zur Darstellung von Eisennitrosoverbindungen verfahren wurde, liess ich auf ein Gemisch von Kobaltohydroxyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak Stickoxyd einwirken. Sehr bald trat Gelb-, dann Braunfärbung des Gemenges ein. Nach

ca. acht Stunden schieden sich aus der nunmehr schwarzgrünen Lösung diamantglänzende, schwarze Krystallkörner ab. Durch Schlämmen mit Alkohol konnten sie leicht von einem amorphen Nebenprodukt getrennt werden. Unter dem Mikroskop erwies sich das Präparat als einheitlich aus schwarzen, diamantglänzenden, undurchsichtigen Rhomboëdern von der Form des Kalkspates bestehend. — Die Analyse der mit Alkohol und Äther gewaschenen, lufttrockenen Krystalle ergab für

$C_2S_7Co_2(NH_3)_6$:

	gefundene Prozente:				berechnete Prozente:
Co	25,2*	25,9	25,4	25,5	25,2
S	47,3	48,0			47,9
NH_3	20,1	20,3	20,6	20,6	21,6
C	5,85				5,1
H	3,79				3,57
N	17,3	17,4			17,8.

Die Kobaltbestimmung geschah durch Zersetzen der Verbindung durch Glühen, darauf folgendes Abrauchen mit roter, rauchender Salpetersäure und abermaliges Glühen bis zur Gewichtskonstanz. Es wurde also Kobaltoxyduloxyd zur Wägung gebracht. Der erste Wert* war auf elektrolytischem Wege erhalten worden. Das Kobaltsalz wurde dazu mit roter, rauchender Salpetersäure zersetzt, die Lösung zur Trockene eingedampft, der Rückstand in eine Platinschale gespült und mit Ammonoxalat versetzt. Das nähere Verfahren wurde der von Classen[1]) ausgearbeiteten Methode entnommen.

Das Ammoniak wurde mit Natronlauge ausgetrieben, in $^1/_{10}$ normal Schwefelsäure aufgefangen und mit Kalilauge zurücktitriert. Als Indikator diente Cochenille. Das nicht unerhebliche Defizit im Ammoniak erklärt sich wohl aus der Schwierigkeit, durch Kochen mit Natronlauge vollständige Zersetzung zu erzielen. Es dauert geraume Zeit, ehe die dunkelgelbgrüne Farbe der alkalischen Lösung verschwindet. Die Kohlenstoffbestimmung geschah durch Verbrennen der Substanz im Rohr. Die Kupferoxydschicht war zum Auffangen von Schwefelverbindungen mit grobkörnigem Bleichromat gemischt. Der Stickstoff wurde ebenfalls nach Dumas durch Verbrennen des Körpers frei gemacht und im Acetometer volumetrisch bestimmt.

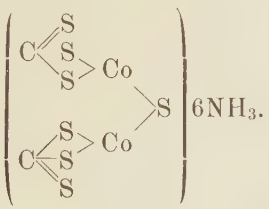
Die neue Verbindung löst sich sehr schwer in Wasser mit gelbgrüner Farbe, jedoch wahrscheinlich nur unter Zersetzung, da die ur-

1) Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse v. Dr. A. Classen 1886.

sprünglichen Krystalle durch Eindunsten der Lösung nicht wieder zu gewinnen waren. Versuche, die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen, um so im Sinne der Werner'schen Ideen das Vorliegen einer Hexaminverbindung zu erweisen, schlugen deshalb fehl. An ein Umkrystallisieren ist, wie bereits erwähnt, nicht zu denken, doch führt der geschilderte Schlämmprozess zur vollständigen Isolierung.

In Natronlauge löst sich der Körper ebenso schwierig, wie in Wasser, mit dunkelgelbgrüner Farbe. Die Lösung färbt tierische Haut braungelb. Mineralsäuren zersetzen, namentlich leicht beim Erwärmen; Essigsäure ruft hingegen keinenZerfall hervor. Beim trockenen Erhitzen entweicht Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, und bleibt schliesslich beim Glühen nur noch Kobaltsulfür zu kleinen Kugeln zusammengeschmolzen zurück. Wie aus der Analyse hervorgeht, lässt sich beim Erwärmen mit Natronlauge wohl aller Stickstoff als Ammoniak austreiben, was unter Hinzunahme des Mangels an Sauerstoff beweist, dass keine Nitrosoverbindung vorliegt.

Der Körper ist aufzufassen als ein Salz des Kobaltisulfides mit der Trithiokohlensäure [1]) unter Hinzunahme von Ammoniakmolekülen im Sinne der bekannten Kobaltammoniaksalze:



Man sollte nun erwarten, dass die wässrige Lösung von trithiokohlensaurem Ammon mit Kobalto-, resp. Kobaltihydroxyd bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak direkt die besprochene Verbindung lieferte. Man erhält aber so nur einen schwarzen, amorphen Körper, dessen Identifizierung mit dem vorhergehenden nicht möglich erschien.

Wohl aber gelingt die Darstellung, wenn man Kobaltohydroxyd auf sich eben bildende Schwefelkohlenstoffammoniakverbindung einwirken lässt. Höchst wahrscheinlich ist hier der verhältnismässig lang-

---

1) Schwermetallsalze der Trithiokohlensäure sind bisher nur in amorphem Zustande, bezw. gar nicht zu erhalten gewesen. cf. Berzelius, Pogg. Ann. 6, **444**.

same Verlauf der Reaktion günstig für die Abscheidung der Substanz in krystallisiertem Zustande. Fügt man bei Zimmertemperatur zu aus 12 g Kobaltsulfat dargestelltem, reinem Kobaltohydroxyd $^1/_3$ Liter konzentriertes Ammoniak und 50 ccm Schwefelkohlenstoff, schüttelt das Gemisch gut durcheinander und überlässt es dann ein bis zwei Tage sich selbst, so färbt sich dasselbe erst schmutzig gelb, dann gelbgrün. Nach einiger Zeit scheiden sich schwarze, diamantglänzende, der rhomboëdrischen Hemiedrie angehörige Krystalle ab. Dieselben lassen sich bereits mit blossem Auge als die zuletzt erhaltene Verbindung erkennen, nur sind diesmal die Krystalle vornehmlich nach der Endfläche entwickelt.

Die Analyse bestätigte die Identität des so erhaltenen Produktes mit demjenigen, welches beim Einleiten von Stickoxyd entstanden war.

Analyse für $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$:

gefundene Prozente:			berechnete Prozente:
Co	25,3		25,2
S	48,2	48,3	47,9
NH_3	20,9		21,6.

Die Anwesenheit von Stickoxyd bei der Bildung der schwarzen Krystalle aus dem Metallhydroxyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak ist also überflüssig.

Auffallend ist noch, dass bei dieser Reaktion anscheinend eine Kobaltiverbindung entsteht, doch ist auch bei der Bildung der längst bekannten Kobaltaminsalze, z. B. aus Kobaltchlorür, Ammoniak und Salmiak, ein schnellverlaufender Übergang der Kobaltoverbindung in eine Kobaltiverbindung anzunehmen, wobei dem Luftsauerstoff die Oxydation zugeschrieben wird.

Die Fähigkeit, mit Thiokohlensäure Metallsalze zu bilden, ist nun nicht auf das Kobalt beschränkt.

Lässt man Nickelohydroxyd, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur auf einander einwirken, so löst sich das Hydroxyd schon in der Kälte mit schmutzig gelbgrüner Farbe auf. Die Lösung geht allmählich in eine braune und rotbraune über, um nach einiger Zeit rubinrot durchsichtige Krystallnadeln, die bisweilen zu federartigen Aggregaten vereinigt sind, abzuscheiden. Die vollkommen einheitlichen Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und letzterer an der Luft verdunstet. Selbst unter dem Mikroskop war eine bestimmte Krystallform nicht zu erkennen, doch liess sich so Doppelbrechung feststellen.

Die Analyse ergab für $CS_3Ni(NH_3)_3$

gefundene Prozente:			berechnete Prozente:
Ni	27,7	28,0	27,1
S	44,6	45,1	44,0
NH_3	23,3	22,4	23,4
C	5,6		5,6
H	4,3		4,1.

Die Analysen wurden, wie beim Kobalt angegeben, ausgeführt. Die Nickelbestimmungen geschahen auf elektrolytischem Wege. — Das Salz ist in Wasser und in Natronlauge mit intensiv gelbroter Farbe löslich und ist auch beim Kochen mit Ätzkali darin einige Zeit beständig. Die Lösungen färben tierische Haut rotgelb. Das Absorptionsspektrum ist ebensowenig charakteristisch, als bei der Kobaltverbindung. Bei beiden Lösungen ist einseitige Absorption nach dem brechbaren Ende hin zu beobachten. Beim trockenen Erhitzen des Salzes entweicht Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, und Nickelsulfür bleibt zurück. Während sich das Kobaltsalz in trockenem Zustand monatelang ohne äusserliche Veränderung aufbewahren lässt, verliert die Nickelverbindung beim Liegen einen Teil ihres Ammoniaks und Schwefelkohlenstoffs.

Mit Nickelihydroxyd erhält man auf dem angegebenen Wege ebenfalls eine rote Verbindung. Dieselbe sieht unter dem Mikroskop der aus zweiwertigem Nickel erhaltenen vollkommen ähnlich. Auch hierbei entstehen federartig gruppierte, doppelbrechende Nadeln, die im auffallenden Licht die Farbe etwa des roten Phosphors besitzen. Die Analyse erwies die Identität mit der aus Nickelohydroxyd erhaltenen Substanz.

Analyse für $CS_3Ni(NH_3)_3$

gefundene Prozente:		berechnete Prozente:
Ni	27,5	27,1
S	44,6	44,0
C	5,8	5,5
NH_3	23,0	23,4
H	4,5	4,1.

Dass Nickelihydroxyd durch das Ammoniakschwefelkohlenstoffgemisch reduziert wird, so dass dieselbe Verbindung entsteht wie aus Nickelohydroxyd, ist nicht zu verwundern. Doch ist die Identität ein neuer Beweis für die Unmöglichkeit Nickeliammoniaksalze herzustellen.

Merkwürdiger Weise leiten sich nun auch vom Eisen krystallisierte Ammoniakschwefelkohlenstoffverbindungen ab.

Fügt man zu konzentrierter, wässriger Ammoniaklösung Ferrichlorid und Schwefelkohlenstoff, so geht bei anhaltendem Schütteln in der Kälte eine Eisenverbindung mit dunkelweinroter Farbe in Lösung, welche sich allmählich (12 St.) in schwarzen, anscheinend tetragonalen Prismen mit violettem Flächenschimmer abscheidet. Man saugt von der überstehenden Flüssigkeit ab und wäscht die Krystalle mit Alkohol und Äther rasch nach. Die Verbindung ist an der Luft so zersetzlich, dass sie bisweilen schon nach kurzem Liegen ähnlich einem Pyrophor unter starker Rauchbildung verglüht, wobei Eisenoxyd hinterbleibt. Die Krystalle erschienen einheitlich, und ergab die Analyse:

für $C_2S_7Fe_2(NH_3)_62H_2O$

	gefundene Prozente:			berechnete Prozente:
Fe	22,7	22,3	22,8	22,5
S	46,6	46,3		45,0
C	5,8			4,8
NH_3	21,4	21,2		20,5
H	4,5			4,4.

Die einzelnen Analysen wurden, wie beim Kobalt angegeben, ausgeführt.

Die Verbindung ist in Wasser mit bordeauxweinroter Farbe löslich, in verdünnter Natronlauge unlöslich. Durch das Alkali wird sie in der Kälte anscheinend nicht verändert. Die wässrige Lösung färbt tierische Haut gelbbraun. Beim Liegen im geschlossenen Röhrchen zersetzt sich die Verbindung allmählich; es wird Schwefelkohlenstoff, der sich in Tropfen an den Wandungen absetzt, und Ammoniak entwickelt.

Mit Ferrosulfat, Schwefelkohlenstoff und konzentriertem Ammoniak entsteht ein anderer Körper als mit Ferrihydroxyd. Das anfangs hellgrüne Ferrohydroxyd geht bei anhaltendem Schütteln allmählich mit blassroter Farbe in Lösung, und nach ca. 12 Stunden scheiden sich erst rosae, dann schwarz und undurchsichtig werdende Plättchen der neuen Verbindung ab. Der entstandene Körper ist äusserst oxydabel. Er löst sich wenig in Wasser mit rosaer, leichter in Alkohol mit brauner Farbe. Die ermittelte Zusammensetzung nähert sich der Formel:

$CS_3Fe(NH_3)_3H_2O$

	gefundene Prozente:				berechnete Prozente:
Fe	25,0	24,5	23,7	24,1	24,0
S	43,3				41,2
NH_3	22,5	21,9	22,0	22,1	21,9
C	5,1				5,1
H	3,7				4,9.

Die Analysen der beiden Eisensalze sind infolge der Unreinheit und der Zersetzlichkeit der Körper an der Luft sehr erschwert. Besonders sind es die Schwefel- und Wasserbestimmungen, welche an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen, während sich das angegebene Verhältnis von Kohlenstoff zu Eisen und Ammoniak noch mit ziemlicher Sicherheit ermitteln liess.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Körper enthalten auf ein Metallatom drei Moleküle Ammoniak. Da letzteres immer im Überschuss vorhanden war, so ist es wahrscheinlich, dass dies der Maximalgehalt an Ammoniak ist, den diese Verbindungen aufzunehmen vermögen. Doch steht zu hoffen, dass unter noch nicht festgestellten Bedingungen sich auch noch andere derartige Salze darstellen lassen, da sich, wenigstens bei Kobalt und Nickel, andeutungsweise auch andere als die vorher beschriebenen zu bilden scheinen.

Aber auch auf andere Metalle, als auf die bisher erwähnten, lässt sich die Darstellungsmethode von Ammoniakverbindungen der Thiokohlensäure ausdehnen. So geben Kupfer, Uran, Molybdän, Zink und Cadmium hiehergehörige Verbindungen. Doch wird es Gegenstand einer Spezialarbeit sein, die grosse Zahl neuer Verbindungen näher zu untersuchen. Es wäre verfrüht, bevor dies geschehen, sich weitgehenden Vorstellungen über die Konstitution dieser Verbindungen hinzugeben.

Es lässt sich jedoch schon jetzt voraussehen, dass diese Metallammoniakverbindungen für die neue Werner'sche Theorie[1]) von grosser Bedeutung werden können.

Fasst man z. B. die Kobaltverbindung als Hexaminsalz im Sinne jener Theorie auf, so müssten von den sechs Koordinationsstellen drei mit Schwefel und drei mit Ammoniak besetzt sein. Weiter hinzutretendes Ammoniak müsste dann die Metallschwefelverbindung dislocieren, d. h. sich dazwischen einlagern.

Die weitere Untersuchung wird festzustellen haben, ob dies angesichts der sehr festen Bindung, die in den Schwefel-Kobalt, -Nickel- und -Eisenverbindungen zwischen Metall und Schwefel anzunehmen ist, möglich ist.

1 Zeitschr. f. anorgan. Chem. III, **267**; VIII, **153** u. **189**; IX, **382**.